



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química Inorgánica

**Vitrocerámicos transparentes del sistema  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3\text{/YF}_3$ : Mecanismos de  
cristalización y propiedades ópticas**

**Araceli de Pablos Martín**

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directora:

Dr. María Jesús Pascual Francisco



Instituto de Cerámica y Vidrio  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2012

## **Nota preliminar**

En esta Tesis doctoral, cada uno de los capítulos contiene sus propias referencias bibliográficas.

La parte de “Resultados y discusión” la comprenden los capítulos 5, 6 y 7. Cada uno de estos capítulos consta de un apartado de conclusiones parciales al final de cada uno.

Dado que el capítulo 6, dedicado a los resultados y discusión de los vitrocerámicos del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$ , es el más extenso, se ha dividido en 4 bloques independientes, 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4, dedicados a las cuatro composiciones de vidrios estudiadas. Cada uno de estos sub-capítulos consta de sus propias conclusiones parciales y de sus referencias bibliográficas.

En el marco de la mención de Doctorado europeo, y dado que dos miembros del tribunal no son de nacionalidad castellanoa, se ha querido incluir en esta Tesis secciones en lengua inglesa. Dichas secciones son:

Capítulo 1: Introducción/Chapter 1: Introduction, está escrito en inglés.

Conclusiones parciales al final de los capítulos y sub-capítulos: 5, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 y 7, están escritas en castellano e inglés.

Capítulo 8: Conclusiones generales, está escrito en castellano e inglés.

## ***Preliminar note***

In this PhD Thesis, bibliographic references are located at the end of each chapter.

“Results and discussion” part includes chapter 5, 6 and 7. Each of them contains “Conclusions” and “References” sections, separately.

Since chapter 6, dedicated to the “Glass-ceramics in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$ ”, is the most extense chapter, it has been divided in four



independent sub-chapters: 6.1, 6.2, 6.3 and 6.4, dedicated to the four studied glass compositions. Each of them contains “Conclusions” and “References” sections, separately.

In the frame of the European Doctorate, and in view of that two members of the Thesis Committee are not spanish, some selected sections are written in english. These sections are:

Chapter 1: Introduction

Partial conclusions at the end of chapters and sub-chapters: 5, 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 y 7, are written in spanish and english.

Chapter 8: General conclusions, is written in spanish and english.

# Índice

Abstract .....	1
Chapter 1: Introduction .....	5
1.1. Nucleation and crystallisation processes .....	6
1.1.1. Nucleation .....	6
1.1.2. Crystal growth .....	8
1.2. Synthesis of glass-ceramics .....	9
1.3. Methods for the study of glass-ceramics .....	10
1.4. Transparent glass-ceramics for optically active and passive materials .....	12
1.4.1. Transparent nano-glass-ceramic materials with low thermal expansion coefficient .....	12
1.4.2. Transparent nano-glass-ceramic materials for optically active materials: Oxyfluoride glasses .....	14
1.5. Rare-earth ions behaviour .....	23
1.5.1. Energy transfer processes .....	23
1.5.2. Up-conversion process .....	24
1.6. Rare-Earth ions doped matrices .....	28
1.6.1. Luminescence processes in oxyfluoride nano-glass-ceramics .....	31
1.7. Possible applications of doped nanocrystalline glass-ceramics .....	42
1.7.1. Up-conversion materials .....	42
1.7.2. Down-conversion materials .....	47
1.8. References .....	49
Capítulo 2: Objetivos .....	71
2.1. Síntesis y caracterización de nano-vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro 71	
2.2. Síntesis y caracterización de nano-vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro dopados con iones lantánidos que exhiban propiedades ópticas interesantes. ....	72
Capítulo 3: Métodos y Técnicas experimentales .....	77
3.1. Análisis Químico .....	77
3.2. Dilatometría .....	78
3.3. Calorimetría Diferencial de barrido (DSC, del inglés <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ) .....	79
3.4. Viscosimetría .....	81
3.4.1. Elongación de fibras .....	81

3.4.2.	Viscosímetro de rotación .....	83
3.4.3.	Medida de viscosidad en función del tiempo a una determinada temperatura: Método de Indentación con esfera.....	84
3.5.	Microscopía de calefacción.....	87
3.6.	Difracción de Rayos-X.....	89
3.7.	Difracción de neutrones .....	89
3.8.	Densidad.....	91
3.9.	Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	91
3.9.1.	Espectroscopía de pérdida de energía del electrón (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía (EFTEM).....	92
3.9.2.	Simulación de micrografías TEM .....	94
3.10.	Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía de electrones dispersados (EDX) .....	95
3.11.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	95
3.12.	Espectroscopía Raman .....	99
3.13.	Espectroscopía de absorción de rayos X.....	100
3.14.	Espectroscopía de absorción ultravioleta UV/visible .....	102
3.15.	Espectroscopía de emisión óptica.....	103
3.15.1.	Decaimiento de la luminiscencia.....	105
3.16.	Método de Intercambio iónico para la obtención de guías de onda.....	107
3.17.	Caracterización de guías de onda: método del acoplamiento con prisma ( <i>Prism coupling technique</i> ) para la medida del índice de refracción .....	108
3.18.	Método de la luz dispersada ( <i>scattered light measurement method</i> ) para la medida de la atenuación de la intensidad de luz a lo largo de la guía.....	111
3.19.	Referencias .....	113
Capítulo 4:	Procedimiento experimental.....	117
4.1.	Diseño de las composiciones .....	117
4.1.1.	Vidrios dopados con iones lantánidos.....	119
4.1.2.	Vidrios utilizados para el estudio de difusión de flúor.....	121
4.2.	Fusión de los vidrios.....	122
4.3.	Obtención de los vitrocerámicos .....	124
4.4.	Caracterización de los vidrios y vitrocerámicos .....	125
4.4.1.	Análisis Químico .....	125
4.4.2.	Dilatometría .....	125
4.4.3.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	126
4.4.4.	Viscosidad .....	129

4.4.5.	Difracción de rayos-X (DRX).....	136
4.4.6.	Difracción de neutrones.....	142
4.4.7.	Densidad.....	143
4.4.8.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)...	143
4.4.9.	Resonancia Magnética Nuclear.....	144
4.4.10.	Espectroscopía Raman .....	147
4.4.11.	Absorción de rayos X .....	147
4.5.	Estudio de difusión de flúor.....	149
4.6.	Caracterización óptica.....	152
4.6.1.	Espectroscopía de absorbancia y parámetros Judd-Ofelt .....	152
4.6.2.	Espectroscopía de emisión y luminiscencia.....	153
4.7.	Intercambio iónico.....	156
4.8.	Determinación del perfil de índice de refracción en las guías de onda.....	156
4.9.	Perfil de concentraciones en una guía de onda.....	157
4.10.	Referencias.....	158
Capítulo 5:	Vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$ .....	165
5.1.	Análisis químico.....	165
5.2.	Caracterización dilatométrica.....	169
5.3.	Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	170
5.4.	Viscosidad.....	172
5.4.1.	Determinación de las curvas viscosidad-temperatura .....	172
5.4.2.	Energía de activación del flujo viscoso .....	176
5.4.3.	Fragilidad cinética.....	178
5.5.	Dopado con iones lantánidos .....	179
5.5.1.	Análisis químico .....	181
5.5.2.	55Si10La dopado con 1% mol de $\text{Tm}_2\text{O}_3$ : 55Si10La-1Tm.....	181
5.5.3.	70Si7La dopado con x % $\text{Tm}_2\text{O}_3$ (70Si7La-xTm).....	187
5.5.4.	40Si10Y dopado y co-dopado con 0,1 % mol $\text{ErF}_3$ (40Si10Y-01Er), 0,5 % mol $\text{ErF}_3$ / 2,5 % mol $\text{YbF}_3$ (40Si10Y-0,5Er/2,5Yb) y 0,3 % mol $\text{ErF}_3$ /3 % mol $\text{YbF}_3$ (40Si10Y-0,3Er/3Yb).....	190
5.6.	Conclusiones .....	192
5.7.	Conclusions.....	194
5.8.	Referencias.....	195
Capítulo 6:	Vitrocerámicos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$ .....	199
6.1.	Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$ .....	200

6.1.1.	Difracción de Rayos X.....	200
6.1.2.	Microscopía de transmisión electrónica (TEM) .....	206
6.1.3.	Curvas dilatométricas de los vitrocerámicos.....	208
6.1.4.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	210
6.1.5.	Viscosidad .....	215
6.1.6.	Resonancia Magnética Nuclear.....	218
6.1.7.	Efecto de la adición de dopantes en la cristalización de $\text{LaF}_3$ .....	220
6.1.8.	Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico $55\text{Si}10\text{La}-1\text{Tm}$ .....	237
6.1.9.	Caracterización estructural del vidrio y vitrocerámico dopado con 0.5 %mol de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $55\text{Si}10\text{La}-05\text{Eu}$ .....	243
6.1.10.	Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico $55\text{Si}10\text{La}-05\text{Eu}$ .....	245
6.1.11.	Conclusiones.....	249
6.1.12.	Conclusions.....	251
6.1.13.	Referencias .....	252
6.2.	Vitrocerámicos del vidrio $70\text{Si}7\text{La}$ : Cristalización de $\text{NaLaF}_4$ .....	256
6.2.1.	Difracción de Rayos-X.....	256
6.2.2.	Dilatometría de los vitrocerámicos .....	260
6.2.3.	Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).....	260
6.2.4.	Estimación teórica de la composición de la interfase vidrio-cristal .....	266
6.2.5.	Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	267
6.2.6.	Estudio de difusión del flúor.....	271
6.2.7.	Efecto de la adición de dopantes en la cristalización de $\text{NaLaF}_4$ en el vidrio $70\text{Si}7\text{La}$ .....	273
6.2.8.	Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámicos $70\text{Si}7\text{La}-07\text{Tm}$ .....	280
6.2.9.	Caracterización óptica del vidrio $70\text{Si}7\text{La}-\text{Tm}/\text{Yb}$ .....	285
6.2.10.	Conclusiones.....	287
6.2.11.	Conclusions.....	289
6.2.12.	Referencias .....	290
6.3.	Vitrocerámicos del vidrio $70\text{Si}7\text{LaK}$ : Cristalización de $\text{KLaF}_4$ .....	293
6.3.1.	Difracción de Rayos X.....	293
6.3.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	297
6.3.3.	Dilatometrías de los vitrocerámicos.....	298
6.3.4.	Medidas de Densidad.....	299
6.3.5.	Caracterización térmica mediante DSC.....	300
6.3.6.	Caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	303

6.3.7.	Efecto de la adición de dopantes en la cristalización de $\text{KLaF}_4$ en el vidrio $70\text{Si}7\text{LaK-Tm/Yb}$ .....	306
6.3.8.	Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico $70\text{Si}7\text{LaK-Tm/Yb}$ .....	308
6.3.9.	Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico $70\text{Si}7\text{LaK-Eu/Yb}$ .....	314
6.3.10.	Conclusiones.....	318
6.3.11.	Conclusions.....	319
6.3.12.	Referencias .....	320
6.4.	Vitrocerámicos de los vidrios $40\text{Si}10\text{Y-}x\text{Er}/y\text{Yb}$ : Cristalización de $\text{NaYF}_4$ .....	322
6.4.1.	Difracción de rayos-X.....	322
6.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	324
6.4.3.	Caracterización óptica.....	332
6.4.4.	Conclusiones.....	340
6.4.5.	Conclusions.....	341
6.4.6.	Referencias .....	341
Capítulo 7:	Guías de onda .....	345
7.1.	Medida del índice de refracción del material base .....	345
7.2.	Caracterización de las guías obtenidas .....	346
7.3.	Medida de la atenuación.....	351
7.4.	Perfil de tensiones en la guía del vitrocerámico $70\text{Si}7\text{La-07Tm}$ obtenida a $325^\circ\text{C}$ durante 2 h de intercambio iónico.....	351
7.4.1.	Difracción de rayos-X.....	351
7.4.2.	Perfil de concentraciones.....	352
7.4.3.	Perfil de tensiones .....	353
7.5.	Conclusiones .....	355
7.6.	Conclusions.....	356
7.7.	Referencias.....	357
Capítulo 8.	Conclusiones generales .....	361
8.1.	General conclusions .....	367

## Abstract

Rare-earth (RE) doped oxyfluoride glass-ceramics possess interesting optical properties with applications in telecommunications and optoelectronics. These materials combine the transparency and mechanical and chemical resistance of aluminosilicate glasses with the low phonon energy and facile incorporation of RE ions in the fluoride crystals. The incorporation of RE ions in the crystalline phases enhances the optical emission intensity, a major property of these materials.

Nanocrystallization in four different oxyfluoride glasses in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$  has been studied. Heat treatments above the glass transition temperature give rise to the desvitrification of different crystalline phases, depending on the composition:  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaLaF}_4$ ,  $\text{KLaF}_4$  and  $\text{NaYF}_4$ . Crystalline fraction and crystal size are dependent on the time and temperature of thermal treatment.

Thermal and structural characterisation has been studied using several techniques, including viscosity, dilatometry, X-ray and neutron diffraction, quantitative Rietveld refinement, transmission electron microscopy techniques (EELS, EFTEM, Simulations), differential scanning calorimetry (DSC),  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR and EXAFS.

The crystallization mechanism is shown to occur via regions of La- and Si-phase separation in the glass, from which the fluoride crystals develop during heat treatment. The interface between the glass matrix and the crystals in the demixed ranges is enriched in network formers, mainly  $\text{SiO}_2$ , creating a viscous barrier, which inhibits further crystal growth and limits the crystal size to the nanometric range.

The influence of the addition of RE ions ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) in the nano-crystallisation has been analysed. The optical characterisation of the RE-doped glasses and glass-ceramics has been developed, mainly focussed on confirming the distribution of RE ions between glassy matrix and crystals, and on the *up-conversion* (UC) emission processes (doping with  $\text{Tm}^{3+}$  provides an

up UC emission in the blue region (450-480 nm) from excitation in the NIR (790 nm)), and the differences between glasses and glass-ceramics.

Finally, preliminary results of the production of waveguides through ionic exchange and their characterisation (optical modes, attenuation of light during propagation along the guide, stress profile.) will be shown.



## Chapter 1

---

### Introduction



## Chapter 1: Introduction

Nano technology and nano-materials are considered as key technologies for the 21<sup>st</sup> century. Among these materials, *nano-glass-ceramics* are expected to play a major role, since they offer an improvement of certain properties which have been discovered only recently.

A general discussion on glass nucleation and crystallisation theories and more relevant crystallisation parameters are put forward in part one of this introduction, focused on nanocrystallisation processes in oxyfluoride systems.

In the second part, the optical behaviour of lanthanide ions in glasses and crystals are discussed, to continue with the most lanthanide ion- doped glass-ceramics. Relevant optical properties are described, along with the more important applications of these materials.

A great part of this Thesis has been developed in the frame of the INTERCONY (**I**nterface **C**ontrolled Nucleation and Crystallisation) Project, which started in 2006.

The consortium of this project consisted of partners from four different countries: Otto-Schott-Institute (Jena, Germany), Institute Physical Chemistry, Bulgaria Academy of Sciences (Sofia, Bulgaria), Aristotle University of Thessaloniki (Thessaloniki, Greece), Schott AG (Mainz, Germany), Leibniz-Institute for surface modification (Leipzig, Germany) and Instituto de cerámica y vidrio (Madrid, Spain).

The scientific objective of the INTERCONY project was to clarify mechanisms which enable the formation of large quantities of crystals with diameters in the nanometer range with small crystallite size distribution, which is related with the compositional change of the interphase between glassy matrix and crystals. Two different glass systems have been studied in this project: (1) Lithium Aluminosilicate Glass (LAS), and (2) oxyfluoride glasses of different systems, in which nano-crystallisation of fluoride crystals is developed. This Thesis has been involved in this second system.

### 1.1. Nucleation and crystallisation processes

In 1933, Tammann [1] established the bases of crystallisation in glasses with two main stages: *nucleation* and *crystal growth*. Both processes depend on the temperature and on the matrix and crystalline nuclei composition.

The main theoretical studies concerning nucleation and crystallisation of glasses were developed in the sixties by Jackson [2], Thakur [3], Turnbull and Cohen [4], Uhlmann and Chalmers [5] and Hammel [6]. In order to complete the classical nucleation and crystallisation theories an induction time previous to the nucleation process was suggested [7], after that the nuclei formation is stable.

#### 1.1.1. Nucleation

Nucleation is divided into homogeneous and heterogeneous nucleation. In the *homogeneous nucleation* nuclei are formed from the constituents of the melt, while *heterogeneous nucleation* refers to the induced nucleation by the presence of particles beyond the melt composition, like impurities or nucleating agents. In the present work, only the homogeneous nucleation is approached.

Under the optimum temperature conditions and compositional fluctuations, nuclei are formed in the glassy matrix. The variation of the Gibbs energy for nucleation is explained by two different factors (Eq.1.1): a negative one, corresponding to a volume contribution, which represents the gained energy on ordering an amorphous region to a crystalline lattice, and a positive factor, related with a surface contribution, which includes the energy barrier necessary for the formation of a new surface, overcoming the surface tension of the environment.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.1)$$

Where  $r$  is the radius of the nucleus,  $\Delta G_v$  is the change in free volume enthalpy during phase transition and  $\sigma$  is the surface tension. This leads to the definition of a critical radius  $r^*$ . Above  $r^*$ , the first factor is predominant, the nuclei are stable and crystal growth is possible. Taking into account the temperature dependence, the critical radius decreases with decreasing temperature. Fig.1.1 shows the free enthalpy of nucleation as a function of  $r$ . As

a result of the two contribution, it first rises but decreases from a maximum  $\Delta G^*$  corresponding to  $r^*$ .

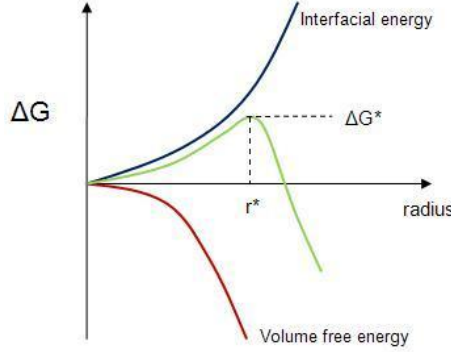


Figure 1.1: Free energy  $\Delta G$  of nucleation as a function of radius of the nucleus.

Thus, the activation energy necessary to overcome the nucleation barrier is.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (1.2)$$

The nucleation process is not only a thermodynamic process and has also a kinetic approach. The nucleation rate  $I$  (nuclei/s·cm<sup>3</sup>) is determined by:

$$I = A \exp\left(\frac{-\Delta G^* + E_D}{kT}\right) \quad (1.3)$$

Where  $k$  is the Boltzmann's constant and  $A$  is a frequency factor, which indicates the probability of molecular bunching to form a stable nucleus, giving by:

$$A = \nu \cdot n_s \cdot n \quad (1.4)$$

$\nu$  being the frequency of atom,  $n_s$  the number of atoms surrounding the critical nucleus and  $n$  the number of atoms per unit volume.  $E_D$  is the activation energy of diffusion. The nucleation rate usually exhibits a maximum when  $\Delta G^* = E_D$ , which corresponds to a temperature slightly above the glass transformation temperature ( $T_g$ ).

### 1.1.2. Crystal growth

Nuclei of critical radius are able to grow by successive deposition of particles through the steps: ions  $\rightarrow$  molecule  $\rightarrow$  chain  $\rightarrow$  lattice plane  $\rightarrow$  lattice with a gain in the lattice energy  $U$ . The energies of formation for each of these steps represent fractions of this energy.

At higher temperatures the crystal growth is small, due to the difficulty to dissipate the heat from the crystallisation process, while at lower temperatures, which would favour this heat dissipation, the crystal growth is limited by the rise of viscosity (low diffusion). Crystal growth rate (cm/s) of the formed nuclei is given by:

$$U = a \cdot A \cdot \left[ \exp \frac{-E_D}{RT} \right] \cdot \left[ 1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (1.5)$$

Where  $a$  represents the lineal growth of the crystal,  $A$  is a frequency factor,  $E_D$  is the activation energy for the diffusion,  $R$  the gas constant and  $\Delta G = \frac{T_L - T}{T_L} L$ , being  $T_L - T$  the magnitude of undercooling ( $T_L$  in the liquidus temperature and  $L$  the fusion latent heat).

Plots of  $I$  and  $U$  as a function of temperature have maxima. Usually the maximum for  $I$  occurs at a lower temperature and is broader (Fig.1.2). Kinetics of both processes greatly influences the obtained glass-ceramic: (1) If the cooling is very fast at temperatures close to the  $I$  maximum and very slow at temperatures close to the  $U$  maximum a low crystalline fraction of big crystals will be obtained, (2) By the contrary, if the cooling is very slow at temperatures close to the  $I$  maximum and very fast at temperatures close to the  $U$  maximum a high crystalline fraction of small crystals will be achieved. The production of nano-glass-ceramics is based in the second assumption, in which the glass is heat treated at low temperatures (slightly above the glass transition temperature  $T_g$ ) during a long period of time, obtaining crystals of nanometric size.

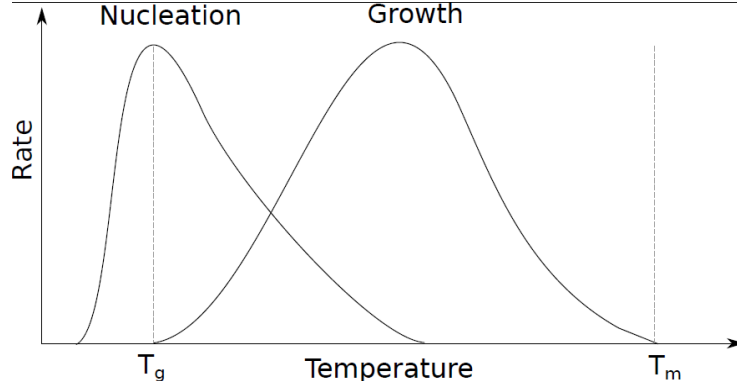


Figure 1.2: Dependence of nucleation and crystal growth on temperature.

Controlled crystallisation of glasses makes the formation of glass-ceramics possible; the process is described in several reviews, the most relevant attributable to Hinz [8], Lillie [9], Robredo [10], Tashiro [11] and McMillan [12].

## 1.2. Synthesis of glass-ceramics

Usually, glass-ceramics are obtained mainly by two different methods:

(i) Conventional melting and thermal treatment method: Crystallisation is controlled through the heat treatment of the as-quenched glass. Nucleation can also take place assisted by nucleating agents. Addition of such nucleants was introduced by Stookey [13,14] and industrially developed by Corning-Glassworks. Phase separation in the parent glasses has a great influence in the subsequent crystallisation [15], and is directly dependent on undercooling of the glass. A phase enriched in network modifiers reduces the diffusion enthalpy and nucleation is facilitated [16]. This is the method used in this Thesis.

(ii) Sol-gel: A chemical solution (*sol*) is thermally treated and aged to produce the fine particles in a network (*gel*). Glass-ceramics are obtained on heat treatment of the *gel*. Moreover, the precursor sol can be deposited on a substrate to form a film, cast into a container with the desired shape, to obtain glasses, fibers and membranes, or used to synthesise powders (microspheres, nanospheres). The main advantages versus the melting method are lower working temperature and higher homogeneity of the glasses.

The crystallisation study is carried out through the characterisation of different parameters, such the temperature range where the nucleation takes

place, temperature for maximum nucleation rate, nucleation and crystallisation rate; activation energy, type of crystallisation, that is, superficial or volumetric, the crystalline fraction, crystal size and dimensionality of the crystal growth, etc. [17-26].

### 1.3. Methods for the study of glass-ceramics

Despite the great technological potential of nanocrystalline glass-ceramics, the fundamentals of the crystallisation mechanisms are not fully understood. Theories of crystallisation are usually restricted to isochemical systems in which the crystalline phase has the same chemical composition as the glass matrix. However, the challenge of obtaining large volume concentrations of crystals with sizes in the 5 to 50 nm range and narrow size distribution can only be achieved in multicomponent systems and by controlling the change in the chemical composition of the glass matrix and the interphase formed during nucleation and crystal growth.

Since the nineties, crystallisation of nanosized crystals has been analysed mainly by two different methods:

(1) Crystallisation studies through crystallochemistry and thermodynamic procedures; important work was performed by Stoch [27] and Sroda *et al.* [28] who analysed the crystallisation of different species by DTA and considered the ionicity of the bonds involved.

(2) In order to complement the classical nucleation and crystallisation theories, a second trend takes into account the change of the composition during the crystallisation process, studying the interphase created in highly viscous liquids such as glass melts near the glass transition temperature. Two cases can be distinguished: (i) the viscosity of the liquid at the interphase is smaller than that of the bulk; this leads to an increase in the crystal growth rate due to enhanced diffusion. On the contrary, if (ii) the viscosity increases, the interphase will act as a diffusional barrier and will notably decelerate the crystal growth velocity. Relevant authors who have studied these phenomena are Rüssel, Avramov, Keding, Hill *et al.* [29-33]. Rüssel [34] suggested a mechanism for the crystallisation of  $\text{CaF}_2$  in aluminosilicate glasses, in which the interphase is enriched in glass formers, increasing the viscosity near the crystals. Thus, a



diffusional barrier around each crystal is formed, which hinders further crystal growth. This mechanism opened up a new route in the preparation of nanoglass-ceramics, since the nanometric size of the crystals can be controlled via the formation of this viscous barrier.

Superficial stresses developed around crystals, the structure of the melt during cooling and the percolation theories are taken into account for the first time in these works. An interesting explanation is that nucleation takes place into a floppy region if the critical nucleus radius is smaller than this region and, specially if the average number of covalent bonds per network former unit,  $\langle n \rangle$ , is below 2.4 [30]. In this case, a monomodal crystal size distribution is obtained. If  $2.4 < \langle n \rangle < 3.17$ , the network is rigid and nucleation first occurs in the small residual floppy regions and thereafter in the rigid part of the network, resulting in a bimodal crystal-size distribution. Argyrakis and Avramov *et al.* [35,36] performed Monte Carlo simulations to study the diffusion process. They assumed a particle moving on a two-dimensional square disordered lattice, containing network formers connected by bonds. Two parameters are decisive for the diffusion analysis: the bond removal probability,  $f$ , and the upper limit of a number of network formers bonds,  $m$ . For each value of  $m$ , a critical value of  $f$ ,  $f_c$  exists. Below this value, the diffusion of the particle is inhibited by the large number of network-former bonds, and above it the particle moves more easily through the lattice. Diffusion takes place when the first neighboring atoms have a number of bonds which is less than the  $m$  value, in other words, they are in a floppy state.

The above-mentioned authors have greatly influenced more detailed approaches merging nucleation theory and percolation theory. Quite recently, in collaboration with Rüssel [37], a model describing the crystal growth was developed taking into account the stress energy developed in the vicinity of the growing crystal. The crystallisation starts rapidly in a floppy region; when this region is totally crystallised, further crystallisation propagates inside the rigid region, giving rise to stress development in the periphery of the crystal, which slows down the growth rate. As the stress relaxation is too slow in the rigid region, stress energy can be accumulated.

The simulation parameters  $f$ ,  $f_c$ ,  $m$  and stress relaxation time  $\tau$ , give an idea of the range of glass compositions which can develop nano-crystals, avoiding those compositions which exhibit stress-free matrix, in which crystals are not able to remain nanometric.

#### **1.4. Transparent glass-ceramics for optically active and passive materials**

Transparency is the main required characteristic in nano-glass-ceramics for low thermal expansion coefficient materials and transparent materials for optical applications [38-41].

If the dimensions of the formed crystals are of the same order of the wavelength of the visible light, light is scattered and the glass becomes opalescent, not transparent, due to the Tindall effect. If the light scattering is poor, the glass takes a slight blue color, because the short wavelengths scatter the light with higher intensity than the longer ones, blue and red colors, respectively. Thus, transparency is achieved when crystal size is in the nanometric scale, usually below 40 nm, avoiding light scattering. A strict control of the nucleation and crystal growth processes is therefore necessary which requires a deep knowledge of the crystallisation mechanisms.

##### **1.4.1. Transparent nano-glass-ceramic materials with low thermal expansion coefficient**

Many optical devices such as telescopes and optical cavities require a substrate material with extremely low thermal expansion coefficient and a high thermal shock resistance, for their use as optically passive materials. In 1968, the Schott Company patented ZERODUR™, a nano-crystalline transparent glass-ceramic in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system, which possesses a coefficient of thermal expansion ( $CTE$ ) close to zero, suitable for the construction of telescope mirror substrates for astronomy [42-44] (Fig.1.3a); CLEARCERAM™-Z (Ohara) is a similar material. In particular, the space telescopes Hubble and the new *James Webb*, being developed by NASA, are constructed with these glass-ceramics.

CERAN<sup>TM</sup> (1973) with high temperature stability and durability, high mechanical stability, low thermal conductivity and thermal shock resistance is extensively applied in cooktop panels (Fig.1.3b), and ROBAX<sup>TM</sup> (1979), an extremely heat-resistant transparent glass-ceramic, is used in fireplaces and stoves (Fig.1.3c).



Figure 1.3: Examples of (a) a light weighted ZERODUR<sup>®</sup> mirror substrate, (b) cooktop panel CERAN<sup>®</sup> and (c) ROBAX<sup>®</sup>.

In 1969, Beall and Duke [45] described oxide systems based on the crystallisation of spinels, mullite or  $\beta$ -quartz in a vitreous aluminosilicate matrix. The increasing interest in this system is reflected in more recent reports [46-48].

More recently and in the frame of the INTERCONY project, Wurth *et al.* [49,50] have developed nano-glass-ceramics from the ROBAX<sup>TM</sup> parent glass, provided by SCHOTT AG, Mainz, Germany. The crystalline phase is a hexagonal high-quartz solid-solution phase with a nominal composition of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , reaching up to 80% wt. crystals with retention of transparency. The sizes of the crystals are in the range 16-22 nm for heat treatments at 750 °C from 4 to 120 h. The evolution of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  crystallisation is observed by *in-situ* neutron diffraction measurements at 750 °C (Fig.1.4a). Crystallisation becomes discernible after a period of ca. 45 min at 750 °C, and after 80 minutes of thermal treatment, the crystallisation rate is much slower with only a slight increase with time up to 12.5 hours. The viscosity of the glass phase increases during the heat treatments, which decelerates crystal growth and eventually prevents further crystallization. The crystallization mechanism of  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  in this system has been analysed mainly by TEM techniques [51] and is explained

as follows: Homogeneous precipitation of nanocrystalline  $\text{ZrTiO}_4$ , which acts as nucleating agent [52], is accompanied by the formation of an aluminium-enriched shell around the  $\text{ZrTiO}_4$  precipitates (Fig.1.4c), similar to the growth mechanism of  $\text{CaF}_2$  nano-crystals, which are surrounded by network former oxides [34]. This  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer at the  $\text{ZrTiO}_4$ -glass interphase decreases the interphase energy, allowing optimum preconditions for nucleation of the secondary phase,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , and retention of its nanometric crystal size. Nuclei formation in lithium-aluminosilicate glass-ceramics was previously reported in ref. [53] where  $\text{TiO}_2$  is segregated from the glass network, acting as a nucleating agent.

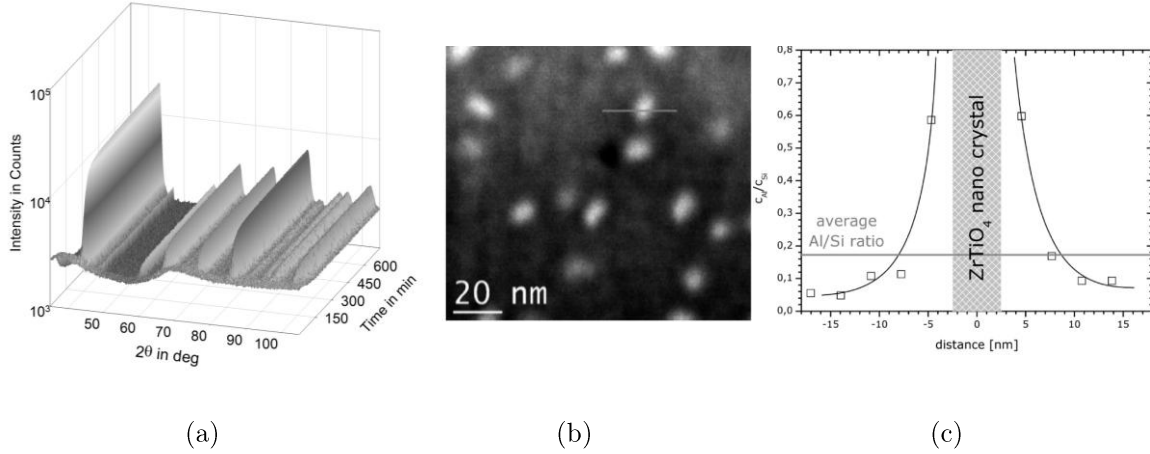


Figure 1.4: a) Neutron diffraction patterns annealed at 750 °C for up to 12.5 h, of LAS glass in ref. [49]. (b) Dark-field STEM image of the sample annealed for 1 h with the location of line scan EELS analyses indicated across a crystal. (c) Plot for composition ratio of Al/Si along the line scan across the crystal shown in Figure 6a. Solid lines are guides to the eye to underline the resemblance with the simulated F9 concentration profile given in Figure (b) [51].

#### 1.4.2. Transparent nano-glass-ceramic materials for optically active materials: Oxyfluoride glasses

Nowadays, an interesting and important field of research is focused on the development of optical devices based on materials doped with RE ions, which is one of the topics of this Thesis.

Doped phosphate glasses are widely used as host matrices. However, current efforts dedicated to increasing the efficiency of the devices are focused on finding materials with low phonon energy, in order to reduce the multiphonon non-radiative de-excitation and to improve the cross-sections of

the rare-earth ions; fluoride and chalcogenide based matrices are the most common choices (Table 1.1) [54-56]. However, these glasses present difficult melting and forming characteristics, as well as poor chemical durability and mechanical stability.

The development of oxyfluoride glass-ceramics offers a better alternative, because of their low phonon energy, optical transparency and rare-earth ion solubility typical of fluoride matrices, allied to the good mechanical, thermal and chemical properties of oxide glasses.

*Table 1.1: Table of selected lattice phonon energies of commonly used matrices for Ln<sup>3+</sup> doping [55-56].*

Material	Highest Phonon energy (cm <sup>-1</sup> )
Phosphate glass	1200
Silica glass	1100
Fluoride glass	550
Chalcogenide glass	400
LaPO <sub>4</sub>	1050
YAG	860
LaF <sub>3</sub>	300
LaCl <sub>3</sub>	240

The addition of fluorine to aluminosilicate glasses has very relevant consequences. Fluoride ion possesses a similar ionic radius than that of oxygen, partially replacing it in the glass network. Since fluoride ion has only one negative electric charge, non bridging oxygens are created, according with:



Tikhomirov *et al.* [57] reported the different coordinations Q<sup>n</sup> in the [SiO<sub>4</sub>] tetrahedrons when substituted by fluoride (Fig.1.5).

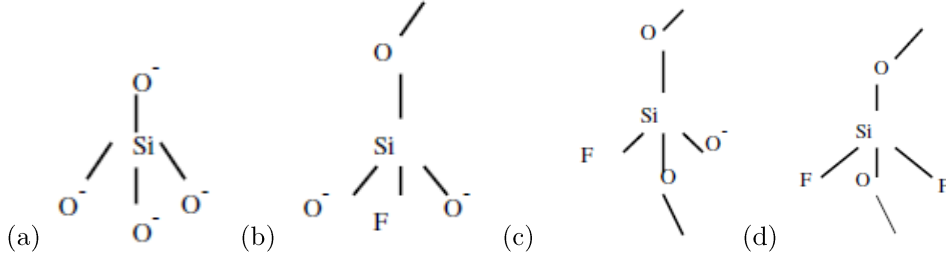


Figure 1.5: Schematic picture of (a)  $Q^0$ , (b)  $Q^1$  and (c), (d)  $Q^2$  tetrahedra, in oxy-fluoride glasses [57].

These substitutions lead to phase separation regions in the glass.

The thermal vibrations due to heat treatment of the glass lead to the formation of certain stable molecular clusters, forming phase separation regions in the glass.

Phase separation is due to an immiscibility process between liquids of different compositions, which takes place in glasses during cooling within defined limits of composition and temperature. Phase separation is favoured when the segregated phases present a different surface tension, thus the phase with higher surface tension take drop like- geometry. This is a *nucleation phase separation*, different from that in which one of the phases adopt a form of interconnected channels, in this case is a *spinodal phase separation*.

Under certain conditions, the formed droplets become nuclei in a pre-crystalline state with a higher degree of order than the glassy matrix. This process is especially found in oxyfluoride glasses.

The first publication on oxyfluoride glass-ceramics was by Wang and Ohwaki in 1993 [58], who reported the glass composition  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CdF}_2\text{-}4\text{PbF}_2\text{-}10\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3$  (mol%). The authors ascribed the crystalline phase to  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ , but further investigations suggested that their results could be compatible with  $\text{PbF}_2\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  crystals [59-61].

$\text{PbF}_2$  possess a very low phonon energy, about  $250\text{ cm}^{-1}$ , and doping with  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  ions generates a green *up-conversion (UC)* emission, which is more brilliant than those observed in the fluoride glass of composition  $35\text{AlF}_3\text{-}14\text{YbF}_3\text{-}1\text{ErF}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}5\text{MgF}_2\text{-}15\text{CaF}_2\text{-}10\text{ BaF}_2$  (mol %), which was the most efficient IR *up-conversion* material until 1993 [62].

Wang and Ohwaki's glass-ceramic was the starting point for the design of matrices for hosting RE ions. Although, the crystallisation of non-doped-glasses should be understood firstly.

#### 1.4.2.1. $\text{LaF}_3$ crystallisation

$\text{LaF}_3$  has been extensively studied in oxyfluoride glass-ceramics. It has the second lowest phonon energy of the commonly used RE doped matrices (Table 1.1) and presents a hexagonal crystalline structure [63]. Moreover, a small crystallographic mismatch exists between  $\text{LaF}_3$  crystals and  $\text{REF}_3$  crystals.

Sroda [28] and Stoch [64] explained the  $\text{LaF}_3$  crystallisation on the basis of the cation-cation interaction. The ionicity of Na-O bonds is much higher than that of La-O, thus, the  $[\text{AlO}_4]$  tetrahedra tend to bond with  $\text{Na}^+$  for compensating their electric charge, instead of forming bonds with  $\text{La}^{3+}$ . However, the existence of Al-O-La bonds allows the segregation and crystallisation of  $\text{LaF}_3$  from the glass structure.

Crystallisation in glasses within the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{LaF}_3$  as determined by DTA has been discussed in detail [28]. The glass compositions are in the range from 51 to 60 %  $\text{SiO}_2$ , 21-26 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16-22 %  $\text{Na}_2\text{O}$  and 1-4 %  $\text{LaF}_3$ , in % mol. The crystallisation process was identified through exothermic peaks above  $T_g$  in the DTA curves. The propension for crystallisation of these glasses was studied from the crystallisation temperatures  $T_{\text{crist}}$ , crystallisation enthalpy  $\Delta H_{\text{crist}}$ , and thermal stability parameter  $\Delta T = T_{\text{crist}} - T_g$ . Heat treatments at the maximum crystallisation temperature of  $\text{LaF}_3$  were carried out and the structure and size of the precipitated crystals was studied by XRD and TEM. The crystallisation mechanism of  $\text{LaF}_3$  was explained through crystallo-chemical arguments.

*Silica:* increasing silica content increases the viscosity. High silica contents with a fixed ratio  $\text{La}_2\text{F}_6/2(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O})$  produce an increase of  $T_g$  and a reduction of heat capacity,  $\Delta C_p$ , making evident the increase of the glass network strength. In addition, the temperature of the DTA crystallisation peak shifts to higher values, the crystallisation enthalpy,  $\Delta H_{\text{cer}}$ , decreases and the thermal stability index,  $\Delta T = T_{\text{crist}} - T_g$ , increases, showing the lower propensity for crystallisation of the glass.

*Alumina:* a reduction in alumina content makes  $\text{LaF}_3$  crystallisation more difficult, except if this reduction is accompanied by increasing amounts of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{LaF}_3$ .

*Sodium oxide:* the  $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$  ratio defines the degree of saturation of  $[\text{AlO}_4]$  tetrahedra in the glass-network by the  $\text{Na}^+$  ions. When the content of modifier ions is too low, lanthanum is retained by aluminium and  $\text{LaF}_3$  crystallisation is inhibited.

*Lanthanum Fluoride:* Lanthanum compensates the electric charge of the  $[\text{AlO}_4]$  and  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedra only in oxygen bonds which are not saturated by  $\text{Na}^+$ . Thus, the  $\text{Na}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  ratio gives an idea of the ability of  $\text{LaF}_3$  crystallisation.

Similar studies were presented in further papers of Sroda *et al.* [65,66] in which IR spectroscopy crystallisation analysis is mainly discussed. The studied compositions are in the range 42-56 $\text{SiO}_2$ , 24-33 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16-21 $\text{Na}_2\text{O}$  and 3 $\text{LaF}_3$  (mol%). Nano-glass-ceramics were obtained after heat treatments of 20 minutes at the corresponding crystallisation peaks with  $\text{LaF}_3$  crystallising in the range 625-800°C. This work makes a distinction between *first crystallisation state*, where  $\text{LaF}_3$  crystallisation occurs at temperatures lower than the maximum crystallisation peak, and *second crystallisation state*, where other species like silicates crystallise at higher temperatures.

Within the group of Sroda, Reben *et al.* [67] performed the structural characterization by IR spectroscopy, following the course of  $\text{LaF}_3$  crystallisation and studying the influence of fluoride content and of different fluorine sources in this process. Additional absorption bands in the glass-ceramic respect to the parent glass are observed at 350, 270, 255, 206, 166, 130 and 100  $\text{cm}^{-1}$ , in agreement with the infrared absorption spectrum of  $\text{LaF}_3$ .

Crystallisation of  $\text{LaF}_3$  in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO-LaF}_3$  has also been studied by Youngman *et al.* [68] through NMR, demonstrating that fluoride content in the crystalline phase depends on the amount of  $\text{SiO}_2$  and on the modifier oxide, in this work  $\text{Na}_2\text{O}$  or  $\text{BaO}$ . Analysis of the obtained spectra indicates that the intensity of the La-F signal in crystalline environments in glass-ceramics increases with the silica content. Two different signals can be



distinguished in the studied glasses: one at -185 ppm, attributed to Al-F bonds, and another at -135ppm, due to Si-F bonds. The first signal increases in the glass-ceramics containing  $\text{Na}_2\text{O}$ , while the second does so in those with BaO. Signals corresponding to glassy environments decrease in intensity during the progress of crystallisation. Quantitative analysis shows that in  $\text{Na}_2\text{O}$ -containing glass-ceramics, the amount of fluoride in  $\text{LaF}_3$  crystals grows faster than those with BaO, independent of silica content.

Other important reports about the fluorine sites in oxyfluoride glasses and glass-ceramics dependent on the composition have been reported by Kiczinski *et al.* [69] and Stebbings *et al.* [70].

In the frame of the INTERCONY project and within the working group, Hémono *et al.* [71] studied the  $\text{LaF}_3$  nano-crystallisation in glasses of composition  $40\text{SiO}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{Na}_2\text{O-}12\text{LaF}_3$  (mol%). In ref. [72] this glass was studied by TEM, ETEM and EELS. Fig.1.6a shows the elemental distribution map of Si in the parent glass. Phase-separated regions appear much brighter than the matrix indicating the presence of Si in phase-separated droplets along with La; thus, La and Si appear co-segregated within the phase-separated droplets. Fig.1.6b shows the Si elemental distribution in the glass-ceramic. Nanocrystals appear bright and around 2-5 nm larger than the corresponding bright-field image. Several magnified images of nano-crystalline precipitates are also shown in Fig.1.6c, where small dark regions within bright features are identified, confirming the crystallisation of a La-rich phase, corresponding to  $\text{LaF}_3$  crystals from the La/Si phase separation nuclei present in the glass.  $\text{SiO}_2$ -enriched environments form around the crystals, hence inhibiting further crystal growth (Fig.1.6c).

This mechanism suggested by Hémono *et al.* differs from that of Rüssel in  $\text{CaF}_2$ -containing system [34], where phase-separation was not detected in the parent glass. Both mechanisms, however, exhibit silica enrichment around the crystals, with the interphase depleted in alumina.

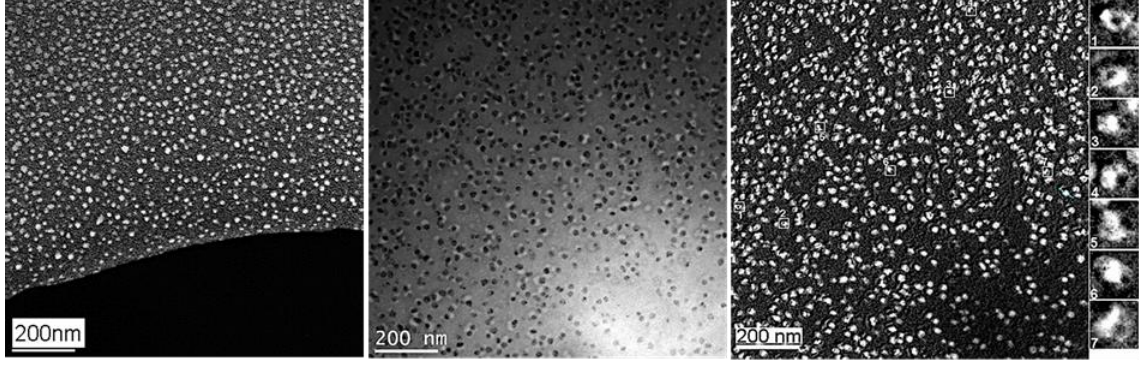


Figure 1.6: Micrographs of glass and glass-ceramic studied in ref. [71]. (a) Si-L2,3/(La-N4,5) map of the glass sample; (b) Zero-loss filtered bright-field TEM image of the heat treated sample and (c) corresponding Si-L2,3 map. Column to the right: blow-ups of seven typical bright regions indicated by numbers in the image itself [72].

#### 1.4.2.2. Other fluoride crystalline phases

Also in the frame of the INTERCONY project the working group headed by Rüssel studied the crystallisation of fluoride phases in oxyfluoride glasses.

Ritter *et al.* [73] reported photo-thermal-refractive glasses (PTR) in the  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. Glasses are irradiated by UV light, to the formation of metallic silver which forms clusters in a first annealing step. During a second annealing step, the crystallisation of nanocrystalline  $\text{CaF}_2$  is observed only at the side of the sample directly exposed to the UV light.

Bocker and other INTERCONY partners [74,75] studied the crystallisation of  $\text{BaF}_2$  in glass of composition mol %:  $(100-x) (2\text{Na}_2\text{O-16K}_2\text{O-8Al}_2\text{O}_3\text{-74SiO}_2) x\text{BaF}_2$  (with  $x = 0$  to 6), which also leads to an increase in the viscosity near the crystals, forming a silica-enriched diffusional barrier. From this composition, Bhattacharyya *et al.* [76] studied the mechanism by advanced analytical transmission electron microscopy techniques, including simulations, in which the formation of a 1 nm-wide  $\text{SiO}_2$  shell around the crystals is confirmed. Analogous to  $\text{CaF}_2$  crystallisation [34], the parent glass of this system does not present phase-separation zones. However,  $^{19}\text{F}$  NMR characterisation of the parent glass with 6 % mol  $\text{BaF}_2$  gives related structural information [77]. A very small and broad resonance band is detected within the range of -25 to 50 ppm, which can be attributed to fluorine in Ba-F clusters within an amorphous environment. A crystal growth model for the composition studied by Bocker in ref. [75], was performed through Monte Carlo simulation [37]. The model fits well the experimental data in a fast initial size increase without stress development, with

a further slow down of crystal growth, depending on the relaxation time. Bocker *et al.* [78] analysed the effect of viscosity increase in the crystal-glass interphase due to the depletion of barium and fluorine during the course of crystallisation, which decelerates the corresponding diffusion of atoms forming crystals. By combining the second Fickian law with the fluorine concentration profile (Fig.1.7), the diffusion coefficient of fluoride in this matrix at a certain temperature is calculated as  $4.5 \pm 1.1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 580 °C.

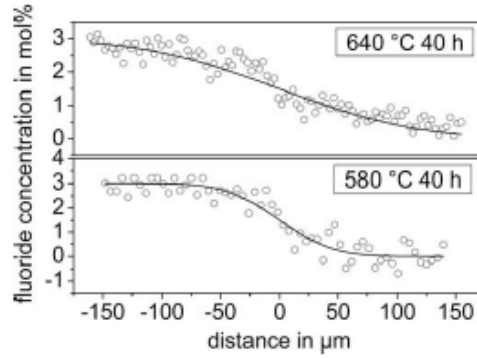


Figure 1.7: Concentration profile of fluoride of BaF<sub>2</sub>-containing glass studied in ref.[78] after annealing at 640 and 580 °C for 40 h. Full line corresponds to the fit to Fickian law for diffusion.

Bocker *et al.* [79] reported for the first time the formation of a high-pressure phase, orthorhombic BaF<sub>2</sub>, from the cubic phase. The formation of a viscous layer around the crystals hinders stress relaxation, leading to compressive stresses, which favours this transformation (Fig.1.8).

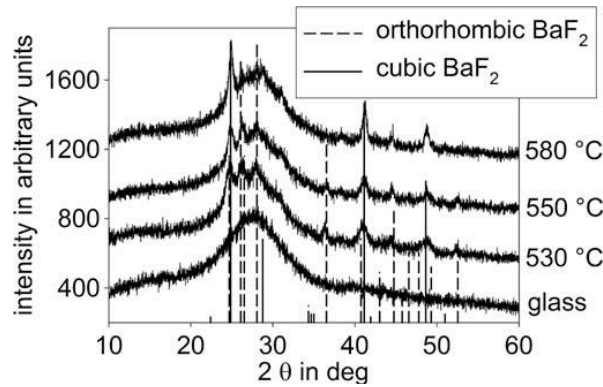


Figure 1.8: X-ray diffraction patterns of BaF<sub>2</sub>-glass-ceramics studied in ref.[79] obtained at 20 h-treatments at various annealing temperatures.

Several questions concerning the fluoride crystallisation mechanism in aluminosilicate systems are still open, even though the topic has been extensively studied in the last ten years.

To build a general vision of the analysed crystallisation mechanisms of optically passive and active glass-ceramics, we return to the two trends of the crystallisation study. The basis of Stoch, Sroda *et al.* should be used from the very beginning of the study, since this trend is based on theoretical aspects, such as crystallisation enthalpies, bond ionicities, heat capacities and thermal stability indices. Undoubtedly, this study allows the crystallisation mechanism to be predicted. However, a deeper knowledge of the structure and composition of the intherphases formed between glass matrix and crystal, and their evolution during crystallisation as suggested by Rüssel *et al.*, is necessary, and is a main topic raised in this Thesis. Both approaches represent the basis of a better understanding of crystallisation phenomena in non-isochemical systems in general. They foster the future development of glass-ceramics hosting functional nanocrystalline precipitates.

The crystallisation study of other fluoride phases different from  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$ , has been developed mainly in lanthanide ions- doped oxyfluoride glasses. Good examples are: (1)  $\text{NaYF}_4$ - containing glass-ceramics, since it was found to be one of the most efficient NIR-to-visible *up-conversion* host materials (see Section 5.2), its structure offers different sites to incorporate doping ions and shows phonon energy of  $360\text{ cm}^{-1}$ . Liu *et al.* [80] studied the nanocrystallisation of this phase in an aluminosilicate glass, and analysed the effects of  $\text{Nd}^{3+}$  addition in its crystallization, and (2)  $\text{NaLaF}_4$ - containing glass-ceramics. Sroda [81] reported the crystallization process of  $\text{NaLaF}_4$ , affected by  $\text{Er}^{3+}$  ions. However, the works concerning lanthanide ions- doped oxyfluoride glasses are mainly focused on the optical characterisation. Thus, the next section is devoted to study the influency of these lanthanide ions in the optical properties of these materials.

## 1.5. Rare-earth ions behaviour

Rare earth (RE) elements have been widely used to activate luminescent and photonic materials, based on the properties of their f-shell electrons (Fig.1.9). They possess a large number of fluorescing states and wavelengths to choose among the 4f electron configurations. Liu and Jacquier [82] have revised the progress in this field, including the principles required to develop and characterise optical materials.

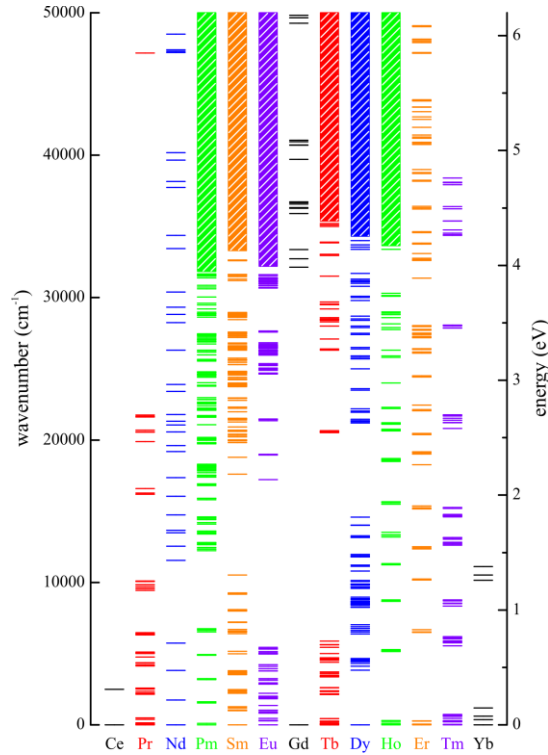


Figure 1.9: Energy level scheme of lanthanide ions.

### 1.5.1. Energy transfer processes

The key feature to understand the lanthanide- emission mechanisms is to deal with the interactions between lanthanide ions. Energy transfer occurs in a system where absorption and emission do not take place within the same center. Fig 1.10 summarized the possible energy transfer mechanisms between RE ions, distinguishing: radiative energy transfer (Fig 1.10a), non-radiative energy transfer (Fig 1.10b) and cross relaxation (Fig.1.10c), which is a special case of non-radiative energy transfer in which both ions are identical.

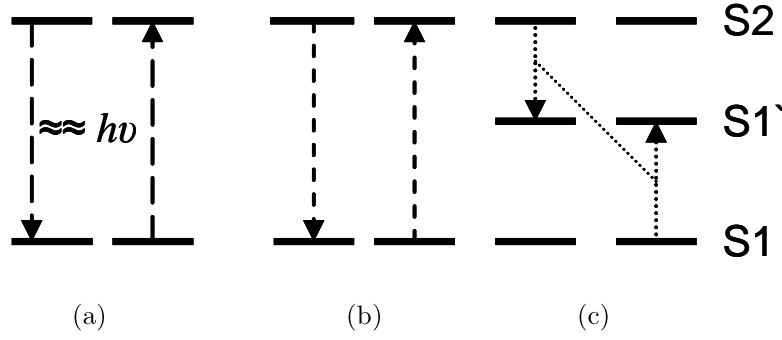


Figure 1.10: Energy transfer processes between two ions. (a) radiative, (b) non-radiative and (c) cross relaxation.

When energy transfer is radiative (Fig. 1.10a), photons are emitted by one of the ions and then absorbed by any other ion within a photon travel distance. On the contrary, non-radiative energy transfers (Figs. 1.10b,c) do not involve photons and it is a phonon assisted process. The temperature plays a significant role, since at low temperatures (10-70 K) network vibrations are minimised and thus the non-radiative decay processes are less probable.

The probability of the energy transfer processes to take place is proportional to the absorption cross-sections of the absorbing ion, and inversely proportional to the lifetime of the emitter level, and is dependant on the distance between both ions, which is related to the RE-ion concentration, since its increase reduces the distances between ions and the energy-transfer probability is enhanced [83].

### 1.5.2. Up-conversion process

Up-conversion (*UC*) emission is an anti-Stokes process, in which low excitation photons produce photons of higher energy [84]. *UC* may occur through 4 main processes according with Auzel [85]: (a) Excited state absorption (*ESA*), (b) successive Energy Transfer (radiative or cross relaxation in Fig.1.10) (*ET*), (c) Cooperative up-conversion and (d) Photon Avalanche (*PA*). Fig.1.11 shows different up-conversion mechanisms in which from the absorption of two long-wavelength photons, one short-wavelength photon is emitted.

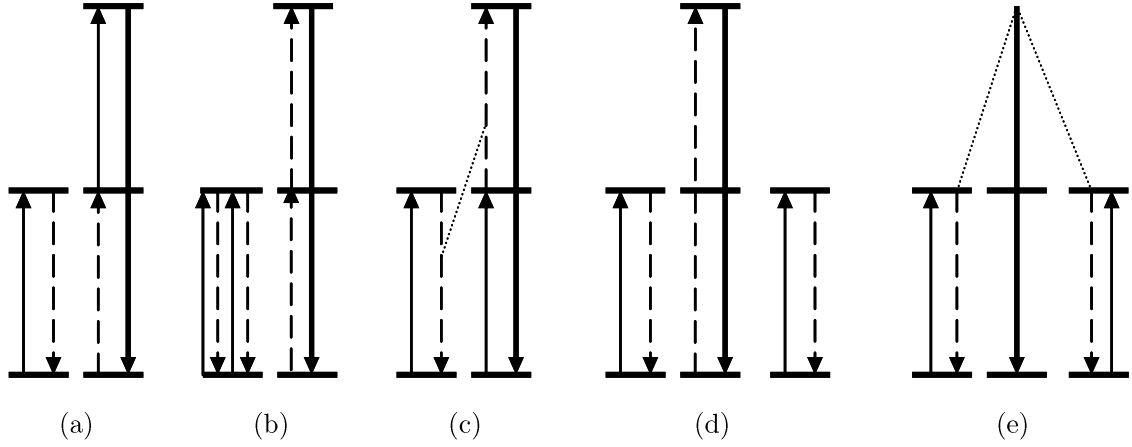


Figure 1.11: Various 2-photon up-conversion processes. (a) ET followed by ESA, (b) successive ET, (c) cross-relaxation up-conversion, (d) cooperative sensitization, (e) cooperative luminescence. Solid lines represent absorption or emission processes, and dashed lines represent different energy transfer processes.

#### 1.5.2.1. Photon avalanche (PA) mechanism

PA was discovered in  $\text{Pr}^{3+}$ -based infrared quantum counters by Chivian *et al.* [86]. Joubert made a complete description of the theoretical treatment of PA process [87,88]. For a 3-level scheme (Fig.1.12) the PA mechanism is explained as follows: (1) Very weak ground state absorption (GSA) to level 2, thus the excitation should not be at the wavelength of the corresponding absorption peak, but at the tail of the absorption band; the excitation wavelength is only resonant between a metastable state and a higher energy level; in other words, the energy of the excited state exceeds that of the pump photon, (2) a second photon of the same beam is absorbed by level 2 populating level 3, (3) cross relaxation processes between levels 3 and 1, feeding the intermediate metastable level 2, (4) Two more photons of the pump beam can again promote the two excited ions to level 3 and so on. In this way one ion in level 2 provides two ions in this level and the up-conversion luminescence is greatly enhanced.

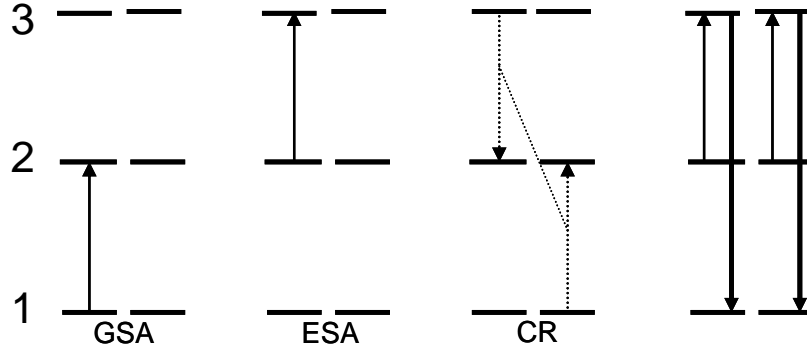


Figure 1.12: Photon Avalanche process for a three level ion.

This process can occur under the following conditions: below a power threshold the upconverted fluorescence intensity is weak; above it, the fluorescence increases by orders of magnitude and the pump light is strongly absorbed, GSA is weak, the intermediate level has a long lifetime compared with level 3, the cross-relaxation processes are faster than any other relaxation mechanism and the pumping rate between excited states controls the interactions between ions by allowing or not the cross-relaxation process.

#### 1.5.2.2. Down-conversion processes

In contrast to *UC*, in *down-conversion (DC)* processes absorption of high energy photons leads to the emission of visible or NIR photons (*quantum cutting*) [89,90]. In order to avoid UV and IR emissions, energy transfer processes between the different ions are required (Fig.13a, b, c).



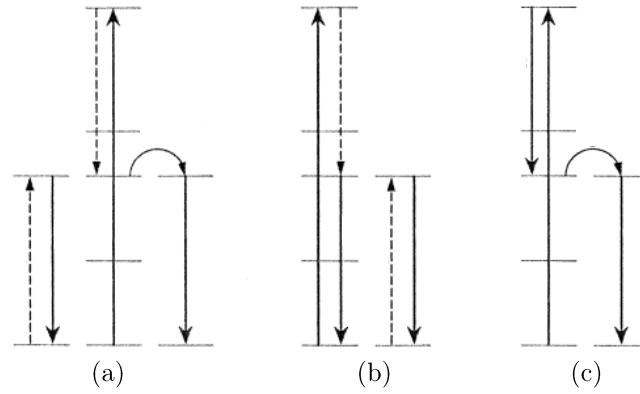


Figure 1.13: Down-conversion mechanisms through a two step- energy transfer (a) and one step- energy transfer (b) and (c). Solid lines represent absorption or emission processes, and dashed lines represent different energy transfer processes.

One main application of this phenomenon is within the photovoltaic energy field (Fig.1.14), since *DC* emissions avoid the current thermalization losses in the crystalline silicon solar cells [91].

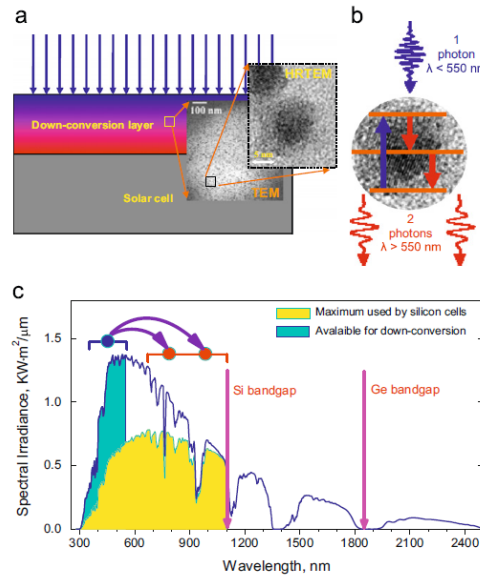


Figure 1.14: (a) Diagram of a nano- structured glass-ceramics down-conversion layer placed over a solar cell converting violet-blue photons into red-NIR ones. (b) Nanocrystal splitting an incident photon into a couple of lower energy photons. (c) Blue curve shows the terrestrial solar spectrum. The part of the spectrum shown in the yellow is converted to current in Si solar cells. The part shown in the blue comprises about 15% of terrestrial solar energy and can be down-converted by the quantum cutting process as indicated schematically by arrows. Bandgaps of Si and Ge are indicated by vertical arrows [92].

$\text{Yb}^{3+}$  is the most used RE ion for this purpose, since it has an optical transition at about 1000 nm, just over the silicon gap. *DC* mechanisms involving  $\text{Yb}^{3+}$  ions are generally similar: a co-dopant RE ion acts as a

sensitizer, receiving the excitation wavelength, generally in the blue range, then transferring energy to the  $\text{Yb}^{3+}$  ions, which act as activators, emitting about  $1000\text{ cm}^{-1}$ . The visible emission of the sensitizer, generally in the range from green to red, is also obtained. Rodríguez *et al.* [92] studied  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -co-doped  $\text{PbF}_2$  glass-ceramic obtained from a parent glass of composition  $32\text{SiO}_2\text{-}9\text{AlO}_{1.5}\text{-}31.5\text{CdF}_2\text{-}18.5\text{PbF}_2\text{-}5.5\text{ZnF}_2\text{-}3.5(\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+})\text{F}_3$  (mol%). From the excitations at 378, 450 and 486 nm of  $\text{Er}^{3+}$  ions, IR emission is obtained with very high relative probability ( $\approx 90\%$ ). The obtained *DC* efficiency reaches almost 200%.

## 1.6. Rare-Earth ions doped matrices

Phosphate glasses were the first studied hosts of RE ions [93-95] because of their idoneous refractive index, high transparency to ultraviolet light, high gain, good thermo-optical performance, low rupture strength and sufficient chemical durability. Schott Glass Technologies, USA, developed the glass LG-750, which is a well-known commercial laser in the system  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3$  doped with a significant amount of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Phosphate glasses have a great significance in the market for high average energy and high peak power solid-state laser applications [96 and refs. therein]. The drawbacks of these systems are the short lifetime of the excited states and non-radiative decay paths.

Fluoride glasses with low matrix vibrational energies have been further developed which enhance the efficiency of the radiative decay. Within the fluoride and oxyfluoride glass systems, it is worth citing the review of Tran *et al.* [97] which is focussed on heavy-metal fluoride (*HMF*) glasses and  $\text{AlF}_3$ -based glasses. Allen *et al.* [98] studied  $\text{Tm}^{3+}$ -doped ZBLAN fiber glasses ( $\text{ZrF}_2\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ ) obtaining infrared emission from the excitation at 790 nm. By measuring the power output versus absorbed pump power at 790 nm, efficiencies of 35% were achieved. Tanabe [99] doped fluoride glasses with  $\text{Tm}^{3+}$ , relating the *UC* luminescence directly with the Judd-Ofelt parameters. Ehrt *et al.* [100] dealt with  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluorozirconates, fluorindates and fluorophosphates and concluded that fluorozirconates are the most suitable matrices for applications in optical devices, since fluorindates tend to easily crystallise and fluorophosphates present a high photonic energy. They also

focussed on  $\text{Nd}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses [101], analysing the dependence of the  $\text{Nd}^{3+}$  emission at 1.06  $\mu\text{m}$  on the chemical structure of the glass matrix.

One interesting field using glassy matrices is the generation of white light from multi-doped glasses. Multicolor and white light can be achieved by combining the emission of the three primary colors, red, green, and blue, from glasses doped with multiple RE ions. An optimum co-doping strategy requires an energy transfer between the involved ions, so the emission radiation of one is absorbed for the other ion to be excited to a higher level, producing more intensive emission. Recently, Lakshminarayana *et al.* [102] developed  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped oxyfluoridegermanate glasses, which show white light emission after excitation at 350 nm. These authors [103] also analysed the *DC* emission in oxyfluoride glasses of composition  $50\text{GeO}_2\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnO-}20\text{LaF}_3\text{-}0.5(\text{RE})\text{F}_3\text{-}x\text{YbF}_3$  (RE=Pr, Tb, Tm;  $x = 0 - 30$  mol.%). Energy transfer from one of the co-dopant  $\text{RE}^{3+}$  ions to two  $\text{Yb}^{3+}$  ions leads to an infrared emission at 950–1100 nm, with efficiencies of 200%.

The sol-gel method offers the advantage of permitting the incorporation of a higher dopant concentration without loss of amorphous character. Doped fluoride glasses and crystals obtained by this method are reported in refs. [104–106]. Sol-gel materials are obtained as thin films and coatings, in contrast to bulk materials prepared by the melting method.

Fluorine crystals have been also studied for RE-hosting. They must fulfil certain criteria: (1) to have low phonon energy in order to avoid non-radiative relaxation channels due to excited-state energy transfers by phonons, thereby reaching longer lifetimes and higher efficiency of luminescence (Table 1.1); (2) to be a good host for RE elements, including cations which favours their substitution, e.g.  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  radii are similar to those of lanthanides, facilitating its substitution in the  $\text{LaF}_3$  lattice; (3) to be thermally stable.

The works of Hewes [107] and Guggenheim and Johnson [108] are of particular importance, in which the up-conversion (*UC*) emissions of different RE ions in fluoride crystals are analysed. The observation of stimulated emission by *UC* at 77 K was reported in 1971 by Johnson and Guggenheim [109] in  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  co-doped with  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ . Joubert [87] summarised

the RE doped materials in which *PA* has been observed, as well as crystalline *UC* lasers, in which  $\text{LaBr}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{KYF}_4$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  are included.

$\text{LaF}_3$  is one of the most studied crystalline phases for doping with lanthanides. Weber [110] studied the  $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$  system, whereas Collings and Silversmith [111] and Ki-Soo Lim [112] treated the  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$  material. The works of Chivian [86] related to Photon Avalanche (*PA*) process in  $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$  were followed by others with  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  as doping agents in crystalline halides [113-116]. Macfarlane *et al.* [117] carried out *UC* measurements in crystalline fluorides doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ .

Mixed crystalline fluorides are becoming interesting because of the multisite nature of the crystalline lattice, meaning that RE ions can occupy various non-equivalent sites in the lattice; examples include  $\text{LiYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  [118],  $\text{KLaF}_4:\text{Sm}^{3+}$  [119],  $\text{NaLaF}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) [120],  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$  [121]. The location of the energy levels of lanthanides ions by photo- and thermo-luminescence were studied in  $\text{NaGdF}_4:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{NaLaF}_4:\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{NaLaF}_4:\text{Nd}^{3+}$  [122] and  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  [123,124].

Non conventional methods have been used to obtain RE-doped crystals including the core-shell method, where Diamante *et al.* [125] reported the development of *core/shell* nanoparticles of  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{LaF}_3$  which shows a high photoluminescence at  $1.47\mu\text{m}$ . Li *et al.* [126] employed hydrothermal synthesis to synthesize  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{LnF}_3$  crystals in an aqueous medium, obtaining different morphologies. The coprecipitation method was used to obtain  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{NaGdF}_4$  and  $\text{KGdF}_4$  crystals [127,128].

The main advantage of these works is the low vibrational energies of fluoride crystals. However, the high cost and the difficulty of obtaining extended crystalline matrices represents a real limit to scale-up of these materials.

The use of oxyfluoride nano-glass-ceramics sprang up from the combination of glassy and crystalline matrices. The idea to use RE- doped oxyfluoride glass-ceramics is that the lanthanide ions can be partially located into the fluoride crystalline phase [129]. They substitute a similar cation in the crystal lattice, like  $\text{Y}^{3+}$  or  $\text{La}^{3+}$ , due to the similarity of radii between them (Table 1.2) and similar electronic characteristics. Thus, the optical and

mechanical properties of these glass-ceramics are the result of combining the features of the glass matrix and the crystalline phases.

*Table 1.2: Ionic radii of the lanthanide and transition metal ions studied in this Thesis in IV-fold coordination [130].*

	<b>Y</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Eu (III)</b>	<b>Er</b>	<b>Eu(II)</b>	<b>La</b>
<b>r<sub>M3+</sub> (pm)</b>	0.9	0.88	0.868	0.947	0.89	1.17	1.032

### 1.6.1. Luminescence processes in oxyfluoride nano-glass-ceramics

Transparent glass-ceramics can be used as active optical devices when they possess the appropriate characteristics for hosting lanthanide ions, thereby allowing the desired optical emissions.

The luminescence properties of doped glass-ceramics are related to the microstructure developed during crystallisation, wherein the absorption and scattering are two important phenomena. Location of lanthanide ions into the crystals enhances the radiative decay processes. Some important factors to take into account when using REs as dopants are the lifetime of their excited states and the non-radiative decay channels, which depend on the environment and on their excitation energies. Thus, the lanthanide ion used as doping agent must present certain characteristics, such as emission bands at interesting wavelengths for applications, excitation with an available and affordable source, and to have long excited state lifetimes.

To confirm the inclusion of the dopant ions into the crystals, certain RE ions are used as structural probes. This is the case of  $\text{Eu}^{3+}$ , which is widely studied not only in glassy [131,133] and crystalline [134,135] matrices, but also in glass-ceramics [136]. The  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition is electric dipole allowed and sensitive to the local environment, while the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  transition is magnetic-dipole allowed, and independent of the host matrix. The fluorescence intensity ratio,  $R$ , of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  to  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  transitions is used to establish the degree of both asymmetry in the vicinity of  $\text{Eu}^{3+}$  ions and Eu–O covalence [137]. The emission intensity of the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  electric dipole transition is more intense in non-symmetric sites.  $R$  also depends on the Judd-Ofelt parameter,  $\Omega_2$ , which is

used to describe the short-range effects. The higher the value of  $R$ , the lower is the symmetry of  $\text{Eu}^{3+}$  ions and more covalent is the Eu–O bond [138,139].

#### 1.6.1.1. Wang and Ohwaki's composition: $\text{PbF}_2$ crystallisation

The use of amplifiers in the range 1.3–1.5  $\mu\text{m}$  triggered research on doped materials for optics waveguides. A  $^1\text{G}_4$ – $^3\text{H}_5$  transition of  $\text{Pr}^{3+}$  is used in most of these devices, but a main drawback is the high phonon energy of the used oxide host. Thus, the use of oxyfluoride glass-ceramics seems to be ideal.

Wang and Ohwaki's glass-ceramic [58], was the starting point for the design of matrices for  $\text{Pr}^{3+}$  ions to retain the transmission at 1300 nm. Tick *et al.* [140] substituted  $\text{YbF}_3$  from the Wang and Ohwaki's composition for  $\text{YF}_3$  and for a mixture  $\text{YF}_3/\text{ZnF}_2$  in glasses of composition  $30\text{SiO}_2$ – $15\text{Al}_2\text{O}_3$ – $29\text{CdF}_2$ – $17\text{PbF}_2$ – $4\text{YF}_3$ – $5\text{ZnF}_2$  and  $30\text{SiO}_2$ – $15\text{Al}_2\text{O}_3$ – $29\text{CdF}_2$ – $22\text{PbF}_2$ – $4\text{YF}_3$  (mol%). After heat treatment at around 470°C, from periods of a few minutes to more than 12 h, a crystalline phase of  $\text{CdF}_2$  with a fluorite-type structure precipitates and corresponds to  $\text{CdF}_2$ . Crystal sizes between 9–18 nm and a volume fraction of 20–30% were estimated from XRD and TEM. Evidence of the presence of  $\text{Pr}^{3+}$  ions in crystals is provided by the following: a) after excitation at 1.02  $\mu\text{m}$ , glassy samples did not present fluorescence; b) the lifetime of the transition  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  (between 100 and 160  $\mu\text{s}$  for  $\text{Pr}^{3+}$  concentrations from 150 to 900 ppm) is longer in the glass-ceramics than that of the parent glass, increasing with increasing crystal fraction; c) Judd-Ofelt analysis shows that  $\Omega_2$  decreases from 0.89 before the heat treatment to -0.88 in the glass-ceramic, due to the higher ionic environment around the  $\text{Pr}^{3+}$  ions created by fluorine.

González Pérez *et al.* [141] studied a similar glass composition, co-doped with  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Comparing the Judd-Ofelt parameter  $\Omega_6$  in the glass and glass-ceramic, it can be estimated that around 80% of  $\text{Pr}^{3+}$  ions are located in the crystalline phase.  $\text{Pr}^{3+}$  emission at 1300 nm was detected under excitation at 980 nm. The energy-transfer probability from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Pr}^{3+}$  increases with phonon density, such that the  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  radiative emission intensities decrease. The authors consider the possibility of phonon-assisted cross relaxation channels affecting the  $^1\text{G}_4$  level of  $\text{Pr}^{3+}$ . This work is a recent example of the open questions concerning the emission mechanisms and how external factors, such as

temperature, provide useful information. The group of Gonz ales-P erez [142] also reported the devitrification of a glass of composition  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}22\text{PbF}_2\text{-}(0,5)\text{YF}_3\text{-}1\text{TmF}_3\text{-}2,5\text{YbF}_3$  with an argon laser, leading to the presence of crystals only in a small selected area.

Tikhomirov *et al.* [143] analysed  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass-ceramics of composition  $32\text{SiO}_2\text{-}9\text{AlO}_{1.5}\text{-}31.5\text{CdF}_2\text{-}18.5\text{PbF}_2\text{-}5.5\text{ZnF}_2\text{-}3.5\text{ErF}_3$  (mol%), by Raman spectroscopy, in which  $\text{PbF}_2$  crystals of average size 13 nm form. The existence of predominant  $\text{Q}^2$  units of F-Si-O tetrahedron as well as  $\text{Q}^0$  units in the interphase crystal-glass was proved. In a similar work,  $\text{Er}^{3+}$  was substituted for  $\text{Tm}^{3+}$  [144], in which it was possible to quantify that 57% of  $\text{Tm}^{3+}$  is located in a crystalline matrix. The quantity of RE ions located in crystals can also be estimated from emission spectra, as reported by Boulard *et al.* [145] in fluoride glass-ceramics.

Another variant of Wang-Ohwaki's glass-ceramic is described by Kukkonen *et al.* [146] starting from composition of  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}3\text{YF}_3\text{-}5\text{ZnF}_2$  and  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}22\text{PbF}_2\text{-}4\text{ErF}_3\text{-}5\text{ZnF}_2$  (mol%). EDS spectra of the glass-ceramics show an increase in the signal of  $\text{Er}^{3+}$  in the crystal phase and a subsequent decrease in the residual glass matrix.

A visible blue emission of  $\text{Tm}^{3+}$  has been widely studied due to its possible application in optical devices for high optical density storage, visible lasers, optical amplifiers, color display, under-sea optical communications, sensors, and in the field of medicine for biomedical diagnostics [147]. Lahoz *et al.* [148] focussed their studies on  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped glass-ceramics of composition  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}22\text{PbF}_2\text{-}(4-x-y)\text{YF}_3\text{-}x\text{TmF}_3\text{-}y\text{YbF}_3$ , with  $x = 0, 0.1$  and  $1$ , and  $y = 0$  and  $2.5$ . This work shows the advantages of an oxide environment for the RE ion, instead of an ordered fluoride one, since an *UC* mechanism based in an energy transfer via phonons is suggested. The effect of the host lattice in this co-doped system was studied by Sommerdijk [149]. Absorption and excitation spectra of  $0.1\text{ \%mol Tm}^{3+}\text{-}2.5\text{ \%mol Yb}^{3+}$  co-doped glass and glass-ceramic are coincident, due to the fact that two  $\text{Tm}^{3+}$  ions are involved in the blue *UC* emission, so the glass-ceramic excitation spectra is the result of the overlap between two absorption spectra,  $2\text{Tm} (^3\text{H}_6) \rightarrow 2\text{Tm} (^3\text{H}_4)$ . This has been

demonstrated by the linear intensity dependence with pumping power of the bands at 475 nm ( $\text{Tm}^{3+}:\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) and 975 nm ( $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ), in which only one photon process takes place in the  $\text{Yb}^{3+}$  emission, while two photons are involved in the  $\text{Tm}^{3+}$  emission process. From the *UC* emission spectrum at 475 nm, it is derived that 85%  $\text{Tm}^{3+}$  ions are incorporated into the crystalline phase in the 1%mol  $\text{Tm}^{3+}$ -2.5%mol  $\text{Yb}^{3+}$  glass-ceramic, but it is concluded that the  $\text{Tm}^{3+}$  optically active centers are those which are not in the fluoride nanocrystals. This is in good agreement with a phonon assisted energy transfer between  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . However, this idea does not agree with that proposed by Zhang *et al.*[150] in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped glass and glass-ceramic, in which the more intense *UC* emission in the glass-ceramic, compared with that of the glass, is due to the crystalline surrounding of both ions, where the distances between them become shorter making the energy transfer processes easier. These results highlight the controversy concerning the *UC* mechanisms and the need for a complete structural characterisation of RE ions in glass-ceramics.

Tikhomirov *et al.* [151] and León-Luis *et al.* [152] studied  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  co-doped nano-glass-ceramics. In the latter, the glass composition is  $30\text{SiO}_2$ - $15\text{AlO}_{1.5}$ - $29\text{CdF}_2$ - $22\text{PbF}_2$ - $1.5\text{YF}_3$ - $1.5\text{YbF}_3$ - $0.5\text{ErF}_3$ - $0.5\text{TmF}_3$  mol%. A blue emission dominates the *UC* spectrum in the glass, while the green and red emissions are the most intense in the glass-ceramic (after excitation at 980 nm) leading to a tuneable material (Fig.1.15).

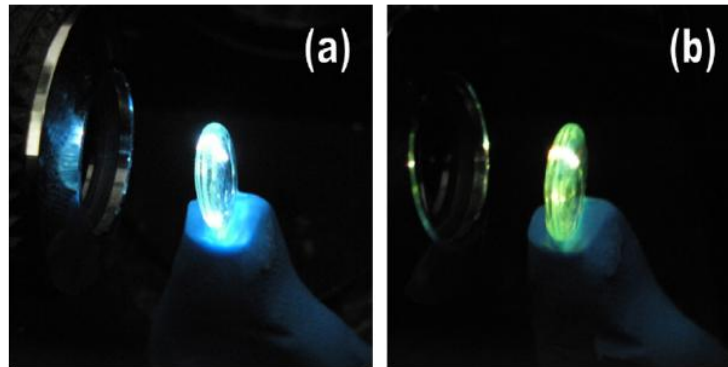


Figure 1.15: Photographs of up-conversion emissions under 980 nm excitation showing white (slightly blue) colour for the precursor glass (a) and green colour for the glass ceramics (b) [152].



Méndez-Ramos *et al.* [153] studied a similar composition doped with  $\text{Nd}^{3+}$ , in which the  $\text{Nd}^{3+}$  is added through an alcoholic nitrate solution to the other raw materials, forming after the evaporation, a very fine powder. This powder was heated in a furnace at 1050 °C for 1 h and the melt was poured onto a stainless-steel plate at room temperature. Transparent oxyfluoride glass-ceramics were obtained by thermal treatment of the precursor glass. In comparison to the conventional melting method, *UC* efficiency is lower in glass-ceramics obtained by the solution method, because the greater dispersion of ions in the solution makes the energy transfer processes more difficult.

Apart from the infrared emission, Wang and Ohwaki's composition has been widely used for down-conversion materials. Takahashi *et al.* [154] doped Wang-Ohwaki's composition with  $\text{Er}^{3+}$ . After excitation at 800 nm, intensive emission bands at 550 and 660 nm are obtained. The  $\text{Er}^{3+}$  concentration dependence on *UC* intensity has been studied and a *UC* mechanism for both emission bands has been put forward.

In contrast to studies of the *UC* processes, no comparative results between precursor glasses and glass-ceramics are found in publications concerning *DC*. Nevertheless, it would be useful to study the *DC* efficiency depending on the RE-ion environment.

This section is summarized by restating that Wang and Ohwaki's composition is a fundamental starting point for the design of new doped glass-ceramics, providing IR, visible and tunable emissions by changing the dopant ion for each desired wavelength. It is necessary to know the energy-level diagram of the used dopant ions, as well as their population processes and location in the crystalline phase. Several questions are still open concerning the emission mechanisms of the employed RE ions.

#### 1.6.1.2. *Other compositions*

One of the main problems in the Wang and Ohwaki's composition is that it requires cadmium in the formulation; which is not desirable for a large-scale manufacturing operation.

This section is focussed on the crystallisation and luminiscence properties of doped glass-ceramics with crystalline phases which differ from that reported

by Wang and Ohwaki. These compositions are classified by the precipitated crystalline phase:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaYF}_4$  and  $\text{NaLaF}_4$ .

#### 1.6.1.2.1. $\text{RF}_2$ ( $R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ )

All these crystalline phases possess a cubic fluorite type structure (space group  $Fm\bar{3}m$ ), in which the  $R^{2+}$  cation is coordinated by eight fluoride anions and each  $\text{F}^-$  ion is surrounded by four  $R^{2+}$  ions.

$\text{CaF}_2$  exhibits a well-known high transparency from 0.13 to 9.5  $\mu\text{m}$ . The low phonon energy of  $\text{CaF}_2$ , around  $280 \text{ cm}^{-1}$  [155], has given rise to the continuous development of glass-ceramics containing this crystalline phase. Huang *et al.* [156] developed  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass-ceramics of composition  $47.4\text{SiO}_2\text{-}19\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28.4\text{CaF}_2\text{-}2\text{TbF}_3\text{-}3.2\text{YbF}_3$  (mol%). Emission bands at 381, 415 and 437 nm show a cubic dependence on the pump power at 974 nm, while those at 490, 546, 588 and 622 nm exhibit quadratic dependence, indicating that three and two photons are involved, respectively. Energy transfer processes occur between both ions, as shown in Fig.1.16. Moreover, the longer lifetime of the  $^5\text{D}_4$  of  $\text{Tb}^{3+}$  ions level in the glass-ceramics compared with that of the glass increases the excited-state absorption of this level, which is involved in the mechanism.

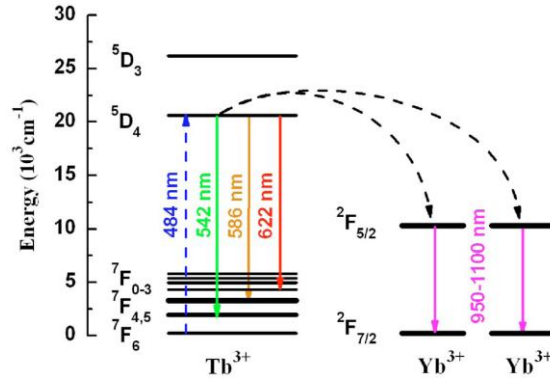


Figure 1.16: Schematic energy level diagram of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  with transitions that may be responsible for the cooperative energy transfer [156].

Ye *et al.* [157] also worked on  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{CaF}_2$ -glass-ceramics, of composition  $60\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CaF}_2\text{-}0.3\text{Tb}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0, 4, 6, 10, 14, 18, 22, 26$ , and  $30$ ) (mol%). After excitation at 484 nm, this material gives rise to an

$\text{Yb}^{3+}$  emission between 950 and 1100 nm, which renders it suitable for *DC* applications. Recently, Lin *et al.* [158] have reported  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  co-doped oxyfluoride aluminosilicate  $\text{CaF}_2$  glass-ceramics showing white light emission.

Chen *et al.* [159,160] developed  $\text{CaF}_2$ -containing glasses and glass-ceramics of composition  $44.5\text{SiO}_2\text{-}24.8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5.0\text{CaO}\text{-}9.9\text{NaF}\text{-}14.8\text{CaF}_2$  (mol%) doped with different concentrations of  $\text{Er}^{3+}$ . The work reported in ref. [160] facilitates studies focused on  $\text{Er}^{3+}$ -doped systems as it provides a compilation of spectroscopic measurements based on Judd-Ofelt theory, showing the radiative-transition probabilities, the fluorescence branching ratios and the radiative decay times of the studied glass and glass-ceramics. Green and red up-conversion emissions are present in the glass-ceramics after excitation at 980 nm, whereas in the glasses they were too weak and impossible to detect. *UC* emission increases with  $\text{Er}^{3+}$  concentration up to 2 mol %, where after concentration quenching occurs. Zhou *et al.* [161] obtained  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals by the sol-gel method. A red *UC* emission takes place in the glass-ceramics after excitation at 980 nm.

$\text{SrF}_2$  possesses phonon energy of  $400\text{ cm}^{-1}$ . Yu *et al.* [162] reported an  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{SrF}_2$ -glass-ceramic, which presents green and red *UC* emissions after excitation at 976 nm, and *DC* in the same range after excitation at 379 nm.

$\text{BaF}_2$  exhibits a phonon energy of  $346\text{ cm}^{-1}$ . Qiao *et al.* [163] reported glass-ceramics of composition  $60\text{SiO}_2\text{-}17\text{ZnF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}3\text{ErF}_3$  (mol%) in which  $\text{BaF}_2$  is crystallised. Green and red *UC* luminescence is hardly observed in the glass upon excitation at 980 nm, whereas in the obtained glass-ceramics, it is very intense, increasing with treatment time at  $650^\circ\text{C}$ . It is known that 2 phonons are involved in the mechanism from the *UC* intensity dependence on the pumping power. The suggested mechanisms for both *UC* emissions in the glass-ceramics include phonon-decay processes, which is not expected for location of the  $\text{Er}^{3+}$  ions in a low phonon energy host such as  $\text{BaF}_2$  [164].

Yu *et al.* [165] reported a  $\text{BaF}_2$ -containing glass of composition  $68\text{SiO}_2\text{-}15\text{BaF}_2\text{-}13\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}3\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{ErF}_3$  (mol %). The fluorescence lifetime of the  $\text{Er}^{3+}$  transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  in this material is remarkably longer, 13.39 ms, than that in other glasses and glass-ceramics reported previously. Li *et al.* [166]

developed glasses and glass-ceramics of composition  $52\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\text{Na}_2\text{O-}5\text{BaO-}10\text{BaF}_2$  mol%, co-doped with 1mol%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 0.1 mol%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  and 0.1 mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Blue, green and red *UC* emissions are found under excitation at 980 nm, which are more intense in the glass-ceramic material than in the corresponding glass, rendering this material suitable for generation of white light.

One of the few works which analyses the effect of RE ions on crystallisation is that of Bocker *et al.* [167]. The composition of the glasses is  $(100\text{-}x)\cdot(7.52\text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}15.04\text{K}_2\text{O-}1.88\text{ Na}_2\text{O-}6\text{ BaF}_2\text{-}69.63\text{ SiO}_2)\text{-}x\text{BaO}$  (with:  $x = 0, 1.5, 3$ ), doped with  $\text{SmF}_3$  and  $\text{ErF}_3$ . The un-doped glass is homogenous, while the doped glasses present phase-separation droplets (Fig.1.17). These regions seem to control further crystallisation mechanism. Transparent  $\text{Sm}^{3+}$ - and  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass-ceramics do not exhibit significant differences in the fluorescence-emission spectra in comparison with un-doped  $\text{BaF}_2$ -glass-ceramics, indicating that most of the rare-earth ions are distributed in the glass matrix, instead of in the crystalline phase  $\text{BaF}_2$ .

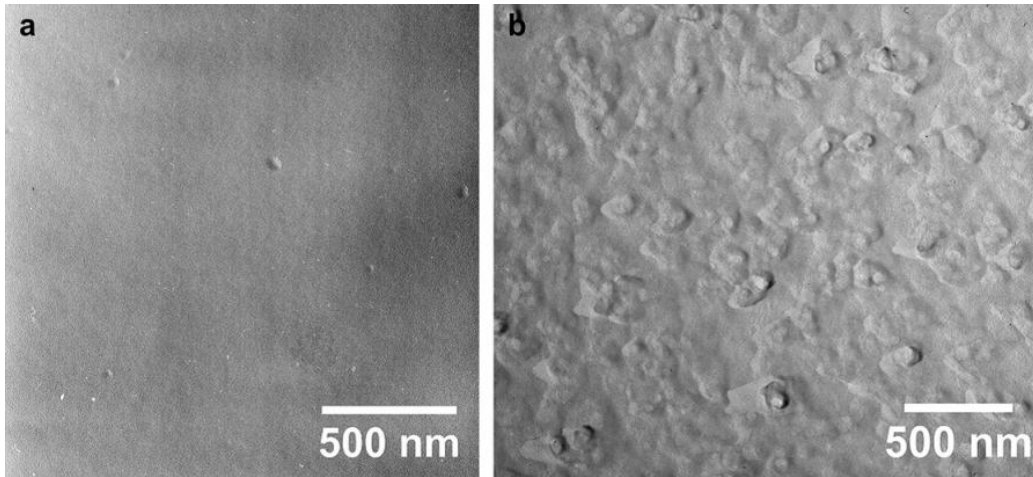


Figure 1.17: TEM-micrographs of replica from etched surface of the undoped glass of composition  $7.52\text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}15.04\text{K}_2\text{O-}1.88\text{ Na}_2\text{O-}6\text{ BaF}_2\text{-}69.56\text{ SiO}_2$  and ( b ) the same glass doped with 0,05 % mol  $\text{SmF}_3$  [167].

Chen *et al.* [168] reported  $\text{BaF}_2$ - glass-ceramics of composition  $x\text{ErF}_3\text{-}5\text{BaF}_2\text{-}95\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ) mol% obtained by the sol-gel method. Absorption spectra of the parent xerogel compared with the glass-ceramics indicate a decrease in intensity of the hypersensitive transitions  $^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{G}_{11/2}$  and  $^4\text{I}_{15/2}\text{-}^2\text{H}_{11/2}$

in the glass-ceramics with respect to those in the precursor glass, indicating an alteration of the  $\text{Er}^{3+}$  environment from amorphous silica to crystalline fluoride on crystallisation.

$\text{PbF}_2$  crystallisation in doped systems has also been reported in glass compositions different to those of Wang and Ohwaki. Duan *et al.* [169] obtained white light from a glass of composition  $40\text{SiO}_2\text{--}10\text{AlO}_{1.5}\text{--}45\text{PbF}_2\text{--}5\text{AlF}_3$  mol%, doped with  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , under excitation at 970 nm. Zeng *et al.* [170] based their studies on  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{PbF}_2$  glass-ceramics of composition  $50\text{SiO}_2\text{--}20\text{PbF}_2\text{--}30\text{PbO}\text{--}0.5\text{Er}^{3+}$  mol %, where  $\text{Er}^{3+}$  ions act as nucleating agents [171,172]. Several sources of  $\text{Er}^{3+}$  have been used including  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ErOF}$ ,  $\text{ErF}_3$  and  $\text{ErCl}_3$ . XRD peaks become sharper and more intense in the sequence  $\text{ErCl}_3 < \text{Er}_2\text{O}_3 < \text{ErOF} < \text{ErF}_3$ , showing that  $\text{ErF}_3$  is the most suitable source.

#### 1.6.1.2.2. $\text{RF}_3$ ( $R = \text{Y}, \text{La}$ )

$\text{YF}_3$  crystals present phonon energy of  $500 \text{ cm}^{-1}$ . At room temperature,  $\text{YF}_3$  presents orthorhombic symmetry with space group  $Pmma$   $\beta\text{-YF}_3$ . In this structure, the  $\text{Y}^{3+}$  ion lies in the center of an irregular trigonal prism with six F<sup>-</sup> ions at the corners. Three more fluorine ions are symmetrically disposed in front of the prism lateral faces. These polyhedra form rings of six prisms, four of which share faces and the others edges.

The group of Chen *et al.* has developed several  $\text{YF}_3$  - containing glass-ceramics of composition  $44\text{SiO}_2\text{--}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}17\text{NaF}\text{--}11\text{YF}_3$  mol% doped with  $\text{Nd}^{3+}$  [173,174], co-doped with  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , in which from excitation at 482 nm of the  $^3\text{P}_0$  level of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion, emissions in the red and in the NIR range are obtained [175], or co-doped with  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , showing white light emission after excitation at 976 nm [176].

$\text{LaF}_3$  has a trigonal structure and crystallises in the *tysonite* structure ( $P\bar{3}c1$ ) in which the site symmetry of  $\text{La}^{3+}$  is  $\text{C}_2$ . Dejneka [177] studied glass compositions in the range  $50\text{--}70\text{SiO}_2\text{--}0\text{--}13\text{Na}_2\text{O}\text{--}20\text{--}32\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0\text{--}9\text{La}_2\text{F}_6$  (mol %) with several RE ions as dopants. From 394 nm excitation, fluorescence of  $\text{EuF}_3$ -containing glasses and glass-ceramics showed bands at 576, 590 and 612 nm, corresponding to  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transitions, respectively. The ratio  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  increases with the increasing temperature of heat

treatment, indicating that the  $\text{Eu}^{3+}$  sites become more symmetric. Dejneka showed that the energy transfer between  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{D}_1$  and  $^5\text{D}_0$  takes place if the average distance between  $\text{Eu}^{3+}$  ions is shorter than 4 nm, so the change in the emission bands is a evidence of the location of some  $\text{Eu}^{3+}$  into fluoride crystals. Hu *et al.* [178] studied  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{LaF}_3$ -glass-ceramics with composition  $41.2\text{SiO}_2\text{-}29.4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17.6\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}11.8\text{LaF}_3\text{-}x\text{ErF}_3$  ( $x=0, 0.5, 1, 2, 4, 6$ ) mol %. From the displacements of DSC peaks of samples with different  $\text{Er}^{3+}$  concentrations, the activation energy  $E_a$  and Avrami exponent  $n$  were calculated by Chen and Ozawa's equations [19,20]. This work is one of the few which includes evidence of the effect of the doping agent on crystallisation. The crystal size changes with  $\text{ErF}_3$  concentration. The  $a$  and  $c$  lattice parameters of the precipitated  $\text{LaF}_3$  crystals also change with dopant concentration because of the incorporation of  $\text{Er}^{3+}$  into the crystalline lattice. Glass-ceramics show great  $UC$  intensity in samples with higher crystallinity. The same composition has been doped with  $\text{Yb}^{3+}$  [179], which revealed that the linear emission intensity at 980 nm increases with  $\text{Yb}^{3+}$  concentration up to 4 mol %, where quenching effects are present. Ma *et al.* [180] also reported green and red  $UC$  emission in glasses of composition  $41.2 \text{ SiO}_2\text{-}29.4 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}17.6 \text{ Na}_2\text{CO}_3\text{-}11.8 \text{ LaF}_3\text{-}1.0 \text{ ErF}_3$  mol %, in which  $\text{LaF}_3$  crystallised. Two main bands are associated with  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (660 nm) and  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (540 nm) transitions of  $\text{Er}^{3+}$ . A reduction of the emission intensity of the 660 nm band with the treatment time at  $650^\circ\text{C}$  is observed, since the population on the  $^4\text{F}_{9/2}$  level decreases with crystal growth. The authors proposed that interactions of the electronic states of RE ions in nanocrystals with the vibrational excitations of the surrounding glass medium and with the mixed vibrational modes of nanocrystallites and the glass tend to be weaker with crystal size, so relaxation between  $^4\text{S}_{3/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$  was more difficult, and the population on  $^4\text{F}_{9/2}$  decreased. Moreover, the ratio of the integrated intensity of the red (660 nm) and green emission (540 nm) changes when the heating time increases, so it is a suitable method for controlling both emissions. Ye *et al.* [181] reported  $\text{LaF}_3$  glass-ceramics of composition  $45\text{SiO}_2\text{-}12\text{Na}_2\text{O}\text{-}23\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{LaF}_3\text{-}0.5\text{Tm}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$  ( $x=0, 4, \text{ and } 8$ ) mol %. After excitation at 468 nm, infrared emission takes place through a cooperative energy transfer

between a  $\text{Tm}^{3+}$  ion and two  $\text{Yb}^{3+}$  ions.  $\text{LaF}_3$ - glass-ceramics prepared by sol-gel method have been developed, notably by the group of Rodríguez [182, 183].

#### 1.6.1.2.3. *Mixed fluorides*

$\text{NaYF}_4$  with a phonon energy of  $360 \text{ cm}^{-1}$ , exists in two polymorphs at room temperature and pressure: the hexagonal  $\text{Na}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{F}_6$  type structure and the cubic fluorite type structure, depending on the synthesis method. Liu *et al.* [184] studied the glass composition  $40\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{NaCO}_3\text{-}10\text{YF}_3\text{-}7\text{NaF-}x\text{ErF}_3$ , ( $x = 0.05, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0$ ) mol % , in which the main characteristic is the transition from cubic  $\alpha\text{-NaYF}_4$  to hexagonal  $\beta\text{-NaYF}_4$  when the temperature increases.  $\beta\text{-NaYF}_4$  seems to be more efficient in luminescence processes than the  $\alpha$ - structure, due to the multisite nature of the  $\text{Y}^{3+}/\text{RE}^{3+}$  ions in the hexagonal  $\text{NaYF}_4$  crystal [185,186]. This kind of polymorphism was also reported for  $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ , obtained by hydrothermal synthesis [187]. Yanes *et al.* [188] also developed  $\text{NaYF}_4$  glass-ceramics, co-doped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , by the sol-gel method.

$\text{NaLaF}_4$  crystallises in the space group  $P\bar{6}$  and has two  $\text{La}^{3+}$  sites, which are randomly occupied by the dopant ions. Both sites have tricapped trigonal prismatic coordination, one with  $C_{3h}$  and the other with  $C_1$  site symmetry. The phonon energy is around  $290 \text{ cm}^{-1}$ . From the best of our knowledge, apart from the work of Sroda [81], there are not more works concerning RE- doped glass-ceramics containing  $\text{NaLaF}_4$  nano-crystals. In that sense this Thesis provides a good contribution to this field.

Deng *et al.* [189, 190] developed  $\text{LiYF}_4$  – containing glass-ceramics of composition  $47\text{SiO}_2\text{-}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}12\text{YF}_3\text{-}13\text{LiF}$  (mol%). In ref. [190]  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - co-doped  $\text{LiYF}_4$  –glass-ceramics are obtained, presenting visible emission from blue to red color, which gradually enhances with the time of thermal treatment (Fig.1.18a). The up-conversion mechanism is shown in Fig.1.18b.

Zhao *et al.* [191] reported  $\text{Ba}_2\text{GdF}_7$  nano-crystals containing glass-ceramics, codoped with  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . This material shows white light emission under excitation at  $392 \text{ nm}$ .

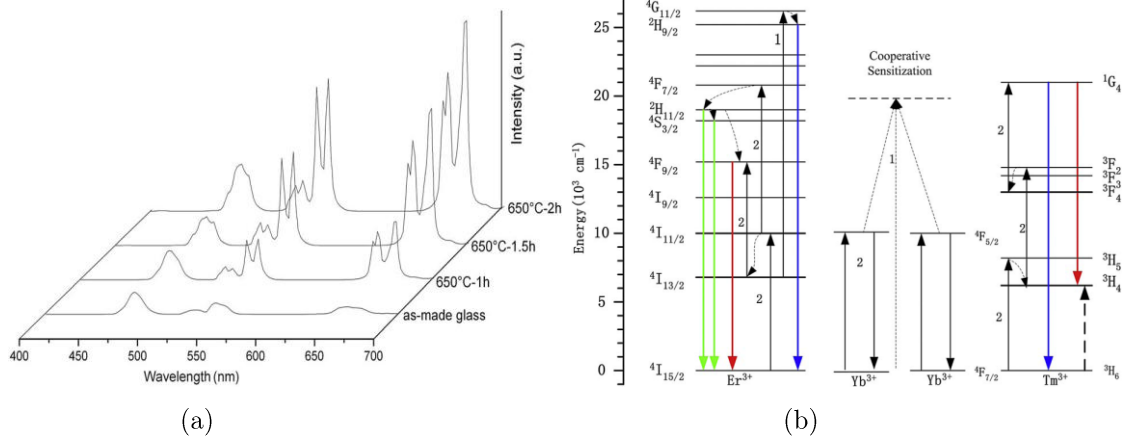


Figure 1.18: (a) Emission spectra of the as-made glass and the glass-ceramics as a function of thermal treatment at 650 °C for 1, 1.5 and 2 h, under excitation at 980 nm. (b) Energy level diagram for the proposed up-conversion mechanisms of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{LiYF}_4$  glass-ceramic studied in ref. [190].

## 1.7. Possible applications of doped nanocrystalline glass-ceramics

The applications of RE-doped oxyfluoride nano glass-ceramics are related with the two main processes reported in this review: *Up-conversion* and *Down-conversion*.

### 1.7.1. Up-conversion materials

#### 1.7.1.1. Waveguides

A waveguide is a device with a light guiding core of higher refractive index ( $n_{\text{core}}$ ) than the adjacent substrate and cladding ( $n_{\text{sub}}$  and  $n_{\text{clad}}$  respectively) (Fig. 1.19).

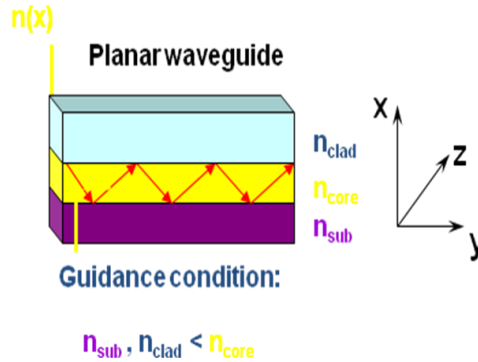


Figure 1.19: Schematic of a channel waveguide.



Since the concept of internal reflection was developed in the 19<sup>th</sup> century, light guiding has advanced to a point where it has revolutionised information technology. Nowadays, it is required for medical applications and the transmission of information over long distances, including telephony, internet traffic, long high-speed local area networks (LAN's), cable TV, etc. [192,193]. The incorporation of rare-earth ions into waveguides created a significant interest in finding materials which cover the broad available bandwidth of the spectra required for optical communications. The optical communication window (Fig.1.20a) has evolved from 870 nm to 1.3  $\mu\text{m}$  and finally to 1.55  $\mu\text{m}$ , where fiber losses are lowest (Fig.1.20b). Nowadays,  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fibers are useful in the third window of the spectra, since the emission occurs at 1.54  $\mu\text{m}$  for  $\text{Er}^{3+}$  and between 1.450 and 1.480  $\mu\text{m}$  for  $\text{Tm}^{3+}$ , while  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fibres operate in the second window, at 1.3  $\mu\text{m}$  (Fig.1.20a). Electronic repeaters were used to compensate the remaining losses along the fibers, although most of these repeaters have now been replaced by optical amplifiers, in particular erbium-doped fiber amplifiers.

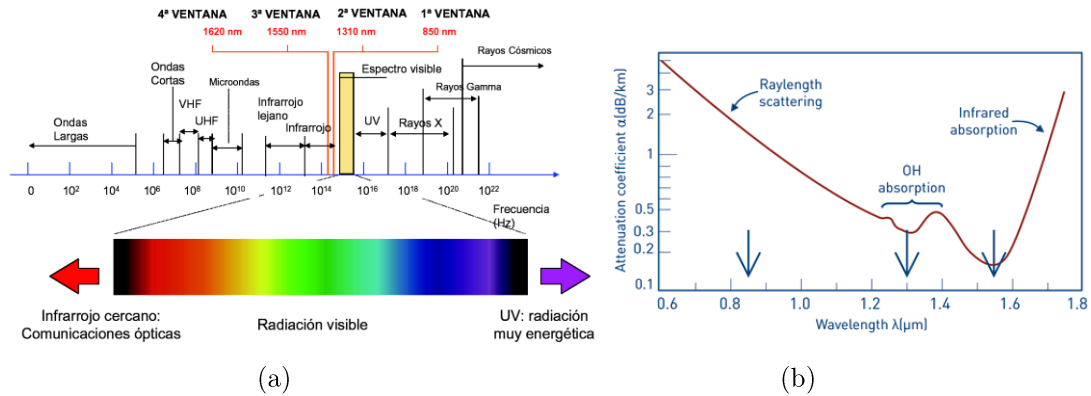


Figure 1.20: (a) Radiation distribution in the spectrum. (b) Attenuation coefficient of silica as a function of wavelength.

Attenuation along the waveguide is one of the main factors impacting on the design of the material. Current efforts are focused on finding materials with propagation losses lower than 0,1 dB/cm. A major improvement in this area was the achievement of efficient pump beam propagation in the core of the fiber, and the subsequent gain, directly amplifying the output optical signal

[194], and avoiding the use of intermediate electronic devices. The largely suppressed multi-phonon transitions in fluoride environments are very important for the fabrication of fibre lasers and amplifiers, thus oxyfluoride glass-ceramics are very good candidates for these devices.

In 1969, Bell Laboratories developed the first optical integrated circuit, in which various components are interconnected with optical waveguides on a substrate, referred to as an integrated optical device (*IODs*). The advantages of using *IODs* compared with a long doped fibre are the lower cost and the decrease of interactions between RE ions. Jaquier *et al.* [195] has reviewed the main properties of RE-doped fibers and IODs.

The *ion-exchange technique* [196,197] (Fig.1.21) is used to obtain waveguiding regions by exchanging certain cations from the glass for cations from a salt melt solution [198]. Changes in polarisability and molar volume result in zones of higher refractive index, where the light is confined. Structural changes produced by ion exchange process are detailed by Brandenburg [199] and later Tyagi *et al.* [200]. Silver-sodium exchange has been particularly well studied [201], especially the formation of Ag clusters, which give the characteristic yellow color in the glass samples [202]. Ag particles are detectable by absorption measurements, showing a plasmon resonance at around 400 nm. Portales *et al.* [203] reported important results showing an enhancement of the 1.5  $\mu\text{m}$  luminescence in annealed  $\text{Er}^{3+}$ -doped Ag-exchanged silicate glasses when the excitation wavelength is similar to that of the Ag plasmon absorption band. Righini *et al.* [204] and Berneschi *et al.* [205] have detailed similar effects.

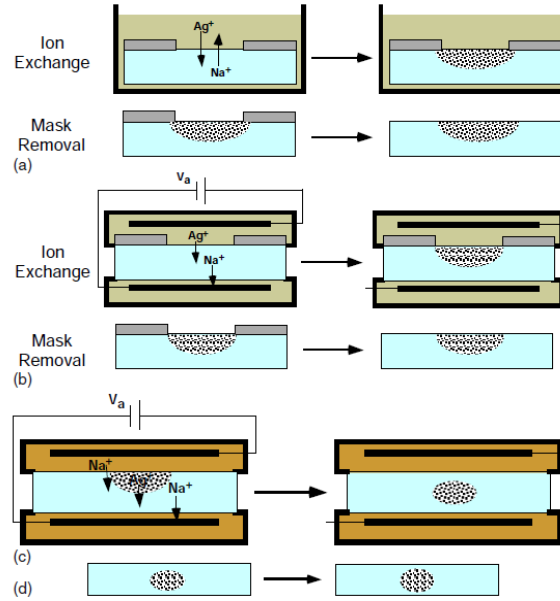


Figure 1.21: The four most common processing configurations for ion exchange. (a) Thermal exchange from a molten salt. (b) Field assisted exchange from a molten salt. (c) Field assisted exchange from a molten salt. (d) Thermal annealing [197].

The number of optical modes is defined by changing the ion concentration of the salt melt solution and the temperature and time of the ion-exchange process. Typically, for amplification purposes in the infrared region, single mode waveguides are used, while for *UC* materials, in which high energy photons are produced, several modes are needed.

In this context, the choice of the material becomes crucial. In particular, glasses are the most common used materials for the realization of Integrated Optical circuits because of their good spectroscopic properties for RE inside the glass network, easy adaptability to the different fabrication processes and the refractive index of these materials is close to that of the optical fiber. But the main problem with the silicate glasses is the short length of integrated optical amplifier (few centimeters) generally imposes high RE ions interaction ( $> 6 \times 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup>) that produce fluorescence quenching due to ion-to-ion interaction.

Glass-ceramics offer a good solution, since the presence of nano-crystals inside the amorphous structure of a RE – doped glass favours radiative decay, increases the optical transition cross – section of the RE ions, so enhancing the photoluminescence emission process, and guarantees better conditions for

embedding larger amount of dopant. In fact, due to the well – defined symmetry typical for crystalline materials, the active ions tend to be introduced inside the cassiterite crystallites reducing the probability of chemical clustering.

In principle, the use of glass-ceramics in this field could be a disadvantage, since the crystals would contribute to light scattering [206]. On the other hand, when electrical control of light propagation or high non-linearity is necessary in optical waveguides, the presence of crystals in a glassy matrix is favorable. The number of works studying the production of waveguides from glass-ceramic materials is very low [207], especially those focussed on oxyfluoride systems. Thus, an exhaustive control of the crystallisation process must be developed in order to obtain ultra transparent glass-ceramics with a homogenous size distribution of nanocrystals with particle size of only a few nanometers in order to avoid light scattering. Usually, work focussed on the preparation of glass-ceramic waveguides starts from the parent glasses and employs thermal treatment during ion exchange to produce the glass-ceramics [208,209]. To our knowledge, not many syntheses start directly from the glass-ceramic materials.

#### 1.7.1.2. *Photovoltaics*

Richards [210] described the advantages of applying *UC* to photovoltaics for the following reasons: (1) visible light is achieved, with higher energy than that of the band gap ( $E_g$ ) of Si solar cells; (2) an *UC* layer can be placed upon the rear of a bifacial solar cell without disturbing the performance of the device for incident photons with energy  $E > E_g$ ; (3) with a reflector placed behind the *UC* layer, no luminescence can escape out of the rear. On the other hand, the major disadvantage of *UC* is that it is a nonlinear optical process. Thus, for the minimum two-step UC process, the intensity of *UC* light ( $I$ ) is related to the incident light intensity ( $I_0$ ) by  $I \propto I_0^2$ , while for a three-step *UC* process it is  $I \propto I_0^3$ .

#### 1.7.1.3. *Biomedicine*

Although oxyfluoride glass-ceramics are not reported to be candidates for biomedical applications, the use in this field of fluoride crystals doped with RE ions are worth mentioning.

*UC* materials show a high chemical stability, high quantum yields, and low toxicity, and their optical properties can be tuned by variation of lanthanide dopants and the host matrix. In particular, the fluorescence from biological samples upon excitation with IR radiation is extremely low as the interfering biomolecules absorb in the UV (not the IR) region. All these favorable properties have indicated the great potential of *UC* nanoparticles in the analysis of biological and environmental samples, and especially for fluorescence imaging *in vivo*.

*Detection of cell and tissue surface antigens as luminescent bioassays:* The main advantage is that IR upconverting phosphors are excited by wavelengths that cannot excite the natural biological materials, so providing a better detection contrast with respect to autofluorescence than the more usual luminescent bioassays working in the Stokes emission mode. NaYF<sub>4</sub> nanoparticles doped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> has been reported as an analyte for DNA detection as it has the advantage of weak autofluorescence, low background signals, high penetration [211, 212].

*Antimicrobial Upconversion System:* The antimicrobial articles and systems utilize up-conversion luminescence wherein a luminescent material absorbs visible, IR or longer wavelength radiation, emitting antimicrobial UV radiation, thus inhibiting the growth or the reproduction or even killing microorganisms such as spores, bacteria, fungi, algae, etc. The used host materials are NaGdF<sub>4</sub>, LiGdF<sub>4</sub>, KGdF<sub>4</sub>, GdF<sub>3</sub>, NaYF<sub>4</sub>, BaGd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, SrGd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, CaGd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, MgGd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>; and the sensitizer is Pr, Yb, Ho, Tm, Er or a combination of any of Pr, Yb, Ho, Tm, or Er. [213].

### 1.7.2. Down-conversion materials

Zhang and Huang [90] reviewed NIR quantum cutting glass-ceramics containing BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, TbF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> and YF<sub>3</sub> nano crystals. This work states that there are still many areas to be improved, highlighting the need for a better understanding of material properties, fabrication processes and *DC* mechanisms. They concluded that a great number of newer concepts and novel materials are still in the research stage, which will lead to much higher efficiency and lower costs in the coming decades. In contrast to RE-doped glasses and crystalline

phases, RE-doped glass-ceramic materials are still not near to market in optics or photovoltaic applications.

Concerning all these applications, intensive research is currently focussed on finding the best experimental conditions in order to achieve a higher crystalline fraction, maintaining the transparency, locating the majority of the RE ions in the crystalline phase, minimising the propagation losses and improving the optical-emission rates. There exist a great number of possibilities in these fields, since several crystalline phases and RE-ions are involved, where combination could be of interest. Richards [214] reported the requirements and limitations of luminescent materials for in-lighting, display and photovoltaic applications. The main challenges are: (1) Higher stability, to avoid the formation of defects (fluorides are known to be damaged by VUV radiation, reducing the efficiency of the luminescence); (2) higher emission lifetime, to increase the efficiency of luminescent processes; (3) the high price of RE minerals and the necessary purification process for lanthanides remains a barrier; (4) reflection of the host material must be minimized in order to focus the light into the excited levels of the RE ions.

Oxyfluoride glass-ceramics offer an immense range of possibilities, for which not only various composition, crystalline phases and dopanting parameters, but also the final shape of the material. These include waveguides for Integrated Optical Devices produced by melting, coatings and thin films made by sol-gel, nanoparticles, fibres, spherical devices, etc. From our point of view, finding the best material requires improvement of several factors: crystallisation of the appropriate fluoride crystal and doping with the ideal RE ion, a high crystalline fraction, and maximum incorporation of the RE ion into the crystalline structure, costs of the raw materials, etc. These could be the reasons for the delay in the application of such materials in commercial devices, compared with the current glassy and crystalline analogues.

This Thesis highlights the importance of a complete understanding of the mechanisms of nucleation and crystallisation of fluoride nano-crystals in glasses.

The perspectives of these materials represent a promising future for a great number of applications, especially in optics and photovoltaics.

## 1.8. References

---

1. G. Tammann. "Der Glaszustand", 1933, Leipzig, Edit. L. Voss.
2. A.K. Jackson: "Nucleation from the melt", Ind.Eng.Chem., 1965, 57, 12, 28-32.
3. R.L. Thakur, K. Takijawa, T. Sakaino, T.Moriya: "Studies in crystallisation of lithia.alumina-silica 975° eutectic glasses containing platinum", Glass Ceram. Res. Inst. Bull., 1964, 1, 1-22.
4. D. Turnbull, M.A Cohen: "Crystallisation kinetics and glass formation", J.D. Modern aspects of the vitreous state, 1, 1960, Washington, Butterworth Inc.
5. D.R Uhlmann, B Chalmers: "The energetics of nucleation", Ind.Eng. Chem. 1965, 57, 9, 19-31.
6. J.J. Hammel: "Nucleation in glass. A review", Advances in nucleation and crystallisation in glasses, 1971, Columbus, The Amer. Ceram. Soc.
7. S.Toshev, I.Gutzow: "Time Lag in Heterogeneous Nucleation due to Nonstationary Effects", Phys. Stat. Solid B, 1967, 21, 683.
8. B. Hinz: „Vitrokeram", Silikattechn., 1960, 11, 10, 455-459.
9. Lillie: "Ceramic materials produced from glass", Glass technol., 1960, 1, 3, 115-120.
10. O. Robredo: "Les produits vitro-cristalline", Verres Réfract., 1962, 16, 4 225-230; 5, 282-289.
11. Tashiro: "Chemical composition of glass-ceramics", Glass Ind., 1966, 47,366-373; 428-435.
12. Mc Millan: "Glass-ceramics", 1964, London-New York, Academic press.
13. S.D Stookey: "History of development of Pyroceram", Research Manag., 1958, 1, 3, 155-163.
14. S.D Stookey: V Int. Glaskongress "Catalyzed crystallisation of glasss. Theory and practice", München, 1959, Glastechn. Ber. 32 K. 1959, 5, 1-8.
15. S. Bhattacharyya, Th. Höche, K. Hahn, P.A. van Aken: "Various transmission electron microscopic techniques to characterize phase separation –

illustrated using a  $\text{LaF}_3$  containing aluminosilicate glass”, J. Non-Cryst. Solids, 2009, 355, 6, 393-396.

16. W. Vogel: “Glass Chemistry”, 2nd edn, 291;1994. Springer-Verlag.

17. K.D Kim, S.H Lee, A.K Ahn: “Observation of nucleation effect on crystallization in lithium aluminosilicate glass by viscosity measurement”, J. Non-Cryst. Solids, 2004, 336, 195-201.

18. H.E Kissinger: “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, Anal. Chem., 1957, 29, 1702.

19. Chen: “A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations”, J. Non-Cryst. Solids, 1978, 27, 257-263.

20. Ozawa: “Kinetics of non-isothermal crystallization”, Polymer, 1971, 12, 150-158.

21. M. Poulain: “Overview of crystallization in fluoride glasses”, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 140, 1-9.

22. M. Avrami : “Kinetics of phase change I: General theory”, J. Chem. Phys., 1939, 7, 1103.

23. M. Avrami : “Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei”, J. Chem. Phys., 1940, 8, 212.

24. M. Avrami : “Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change”, J. Chem. Phys., 9, 1941, 177.

25. W.A. Johnson, R.F. Mehl : “Reaction kinetics in processes of nucleation and growth” Trans. Am. Inst. Miner. Metall. Eng., 1939, 135, 416-458.

26. L.A Pérez-Maqueda, J.M Crudo, J. Malek: “Combined kinetic analysis for crystallization kinetics of non- crystalline solids”, J. Non-Cryst Solids, 2003, 320, 84-91.

27. L. Stoch: “Thermal study of the influence of chemical bond ionicity on the glass trasnformation in  $(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses”, J. Therm. Anal. Cal., 1998, 77, 57-63.

28. M. Sroda, I. Wacławska, L. Stoch, M. Reben: “DTA/DSC Study of nanocrystallisation in oxydfluoride glasses”, J. Therm. Anal. Cal., 2004, 77, 193-200.



- 
29. I. Avramov, R.Keding, C.Rüssel: “Crystallization kinetics and rigidity percolation in glass-forming melts”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 272, 147-153.
  30. I. Avramov, R.Keding, C.Rüssel, R.Kranold: “Precipitate particle size distribution in rigid and floppy networks”, *J. Non-Cryst.Solids*, 2000, 278, 13-18.
  - 31.R.Petrini Fogaca de Almeida, C. Bocker, C. Rüssel: Size of  $\text{CaF}_2$  Crystals Precipitated from Glasses in the  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  System and Percolation Theory, *Chem. Mater.* 2008, 20, 5916–5921.
  32. I. Avramov, R.Keding, C.Rüssel: “Floppy modes and the effect of melt structure on nucleation”, *Glass. Sci. Technol.*, 2000, 73 C1, 138-145.
  33. R.G. Hill, M. D. O'Donnell, R.V. Law, N.Karpukhina, B. Cochrane, D.U. Tulyaganov: “The early stages of nucleation and crystallisation of an apatite glass-ceramic: Evidence for nano-scale crystallisation”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, 356, 2935-2941.
  34. Ch. Rüssel: “Nanocrystallization of  $\text{CaF}_2$  from  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Glasses” *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5843-5847.
  35. I. Avramov, A.Milchev, P.Argyris: “Diffusion in a random medium: A Monte Carlo study”, *Phy. Rev.E*, 1993, 47, 2303-3207.
  36. N. Tsakiris, P. Argyrakis, I. Avramov: “Effect of the transition of networks from floppy to rigid on the diffusion coefficient”, *Phy. Rev.E*, 2010, 81, Art.No.022101.
  37. N. Tsakiris, P. Argyrakis, I. Avramov, C. Bocker, C. Rüssel: “Crystal growth model with stress development and relaxation”, *EPL*, 2010, 89, Art. No.18004
  38. M. C. Gonçalves, L. F. Santos, and R. M. Almeida: “Rare-earth-doped transparent glass ceramics”, *C. R. Chimie*, 2002, 5, 845-854.
  39. M.M. Lezhnina, H. Kaetker, U.H. Kynast: “Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides”, *Opt. Mater.*, 2007, 30, 264–272.
  40. F. Lahoz, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernández, V. Lavín: “Rare earths in nanocrystalline glass-ceramics”, *Opt. Mater.*, 2005, 27, 1762–1770.

41. A. Edgar, G.V.M. Williams, J. Hamelin: “Optical scattering in glass ceramics”, *Curr. Appl. Phys.*, 2006, 6, 355–358.
42. Th. Döhring, R. Jedamzik, V. Wittmer, A. Thomas: “Production of the 4.1m Zerodur mirror blank for the VISTA telescope”, *Proc. SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 2004, 5494 , 340-349.
43. Th.Döhring, R. Jedamzik, P. Hartmann: “Mirrors for solar telescopes made from ZERODUR® glass ceramic”, *Proc. SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 2007, 6689,66890x.
44. Th. Döhring, R. Jedamzik, A. Thomas, H. Morian: “ZERODUR mandrels for the next generation of X-ray telescopes”, *Proc. SPIE, The International Society for Optical Engineering*, 2002, 4851, 647-655.
45. G. H. Beall, D. A. Duke: “Transparent glass-ceramics”, *J. Mater. Sci.*, 1969, 4, 340–52.
46. G. H. Beall, L. R. Pinckney: “Nanophase glass-ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 5–16.
47. P.Riello, P.Canton: “Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systeml of interest for their transparency properties”, *J. Non Cryst. Solids*, 2001, 288, 127-139.
48. Guo, Yang, Cao, Han, Song: “Nucleation and crystallization behavior of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system glass-ceramic containing little fluorine and no-fluorine”, *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351, 2133–2137.
49. R.Wurth, F. Muñoz, M. Müller, C. Rüssel: “Crystal growth in a multicomponent lithia aluminosilicate glass”, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 116, 433–437.
50. R.Wurth, M.J.Pascual, G.C. Mather, A. De Pablos-Martín, F.Muñoz, A.Durán, G.J Cuello, C.Rüssel: “Crystallisation Mechanism of a Multicomponent Lithium Alumino-silicate Glass”, *Materials Chemistry and Physics*, submitted.
51. S.Bhattacharyya, T.Höche, J.R. Jinschek, I. Avramov, R.Wurth, M.Müller, Ch.Rüssel: “Direct evidence of al-rich layers around nanosized  $\text{ZrTiO}_4$  in glass: putting the role of nucleation agents in perspective”, *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, 379–385.

52. F. Gabel, W. Kiefer, G. Müller, W. Pannhorst, R. Sprengard: Int. Symp. on “Crystallisation in Glasses & Liquids”, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., 2000, 73 C1.
53. R. Sprengard, U. Fotheringham, W. Pannhorst, K. Binder: <http://www.schott.com/rd/german/download/zusammensetzung12.pdf>
54. K. Soga, W. Wang, R. E. Riman, J. B. Brown, K. R. Mikeska: “Luminescent properties of nanostructured Dy<sup>3+</sup>- and Tm<sup>3+</sup>-doped lanthanum chloride prepared by reactive atmosphere processing of sol-gel derived lanthanum hydroxide”, J. Appl. Phys. 2003, 93, 2946.
55. D. W. Hewak, R. S. Deol, J. Wang, G. Wylangowski, J. A. Medeiros Neto, B. N. Samson, R. I. Laming, W. S. Brocklesby, D. N. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinach, M. D. Baro: “Low phonon-energy glasses for efficient 1.3  $\mu\text{m}$  optical fibre amplifiers”, Electron. Lett., 1993, 29, 237-239.
56. E. R. Taylor, L. N. Ng, N. P. Sessions, H. Buerger: “Spectroscopy of Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glasses for 1470 nm fiber amplifier”, J. Appl. Phys., 2002, 92, 112.
57. V.K. Tikhomirov et al. “On a qualitative model for the incorporation of fluoride nano-crystals within an oxide glass network in oxy-fluoride glass-ceramics”, J. Non-Cryst.Sol., 2004, 337, 191–195.
58. Y. Wang, J. Ohwaki: “New transparent vitroceramics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency upconversion”, Appl. Phys. Lett., 1993, 63, 3268
59. V. K. Tikhomirov, D. Furniss, A. B. Seddon, I. M. Reaney, M. Beggiora, M. Ferrari, M. Montagna, R. Rolli: “Fabrication and characterization of nanoscale, Er<sup>3+</sup>-doped, ultratransparent oxy-fluoride glass ceramics”, Appl. Phys. Lett., 2002, 81, 1937-1939.
60. M. Beggiora, I. M. Reaney, M. S. Islam: “Structure of the nanocrystals in oxyfluoride glass ceramics”, Appl. Phys. Lett., 2003, 83, 3, 467-469.
61. S. Haas, A. Hoell, R. Wurth, C. Rüssel, P. Boesecke, U. Vainio: “Analysis of nanostructure and nanochemistry by SAXS: Accessing phase composition of oxyfluoride glass ceramics doped with Er<sup>3+</sup> / Yb<sup>3+</sup>”, Phys. Rev. B, 2010, 81, Art. No.184207.

- 62 . Y. Mita, Y. Wang, S. Shionoya: “High brightness blue and green light sources pumped with a 980 nm emitting laser diode”, Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 802.
63. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) file 8-461 LaF3.
- 64 . L. Stoch: “Thermochemistry of solids with flexible structures”, J. Therm. Anal. Cal., 1998, 54, 9.
65. M. Sroda, Cz. Paluszkiwicz: “The structural role of alkaline earth ions in oxyfluoride aluminosilicate glasses-Infrared spectroscopy study” Vib. Spectrosc., 2008, 48, 246–250.
66. M. Sroda, Cz. Paluszkiwicz, M. Reben, B. Handke: “Spectroscopic study of nanocrystallization of oxyfluoride glasses”, J. Mol. Struct., 2005, 744–747, 647–651.
67. M. Reben, I. Wacławska, Cz. Paluszkiwicz, M. Sroda: “Thermal and structural studies of nanocrystallization of oxyfluoride glasses”, J. Therm. Anal. Cal., 2007, 88, 285-289.
68. R.E Youngman, M.J Dejneka: “NMR studies of fluorine in aluminosilicate-lanthanum fluoride glasses and glass-ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85, 1077–82.
69. T.J. Kiczinski , L.S. Du, J.F. Stebbins: “F-19 NMR study of the ordering of high field strength cations at fluoride sites in silicate and aluminosilicate glasses”, J. Non Cryst. Solids, 2004, 337, 142–149.
- 70 . J. F. Stebbins , Q. Zeng: “Cation ordering at fluoride sites in silicate glasses: A high-resolution  $^{19}\text{F}$  NMR study”, J. Non Cryst. Solids, 2000, 262, 1-5.
71. N. Hémono, G. Pierre, F. Muñoz, A. de Pablos-Martín, M.J. Pascual , A. Durán: “Processing of transparent glass-ceramics by nanocrystallisation of LaF3”, J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29, 2915-2920.
72. S. Bhattacharyya, Th. Höche, N. Hemono, M. J. Pascual, P.A. van Aken: “Nano-crystallization in  $\text{LaF}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass”, J. Cryst. Growth, 2009, 311, 4350-4355.

73. K. Ritter, S.Gerlach, Ch.Rüssel: "Photo induced surface near crystallization of a glass in the system  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ", J. Non-Cryst. Solids, 2010, 356, 3090-3094.
74. C.Bocker, C.Rüssel: "Self-organized nano-crystallisation of  $\text{BaF}_2$  from  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  glasses", J. Eur.Ceram. Soc., 2009, 29, 1221–1225.
75. C.Bocker, S.Bhattacharyya, T.Höche, C.Rüssel: "Size distribution of  $\text{BaF}_2$  nanocrystallites in transparent glass ceramics", Act. Mater., 2009, 57, 5956-5963.
76. S. Bhattacharyya, C.Bocker, T. Heil, J. R. Jinschek, T.Höche, C.Rüssel, H. Kohl: "Experimental evidence of self-limited growth of nanocrystals in glass", Nano Lett., 2009, 9, 2493-2496.
77. C.Bocker, F. Muñoz, A.Durán, Ch. Rüssel: "Fluorine sites in glasses and transparent glass-ceramics of the system  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{BaF}_2$ ", J.Sol.State.Chem., 2011, 184, 405–410.
78. Ch.Bocker, I. Avramov, Ch. Rüssel: "Viscosity and diffusion of barium and fluoride in  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{BaF}_2$  glasses", Chem. Phys., 2010, 369, 96–100.
79. Ch. Bocker, I. Avramov, Ch. Rüssel: "Experimental evidence of high pressure during crystallization of glass - The formation of an orthorhombic high-pressure  $\text{BaF}_2$  phase", Scripta Mater., 2010, 62, 814–817.
80. F. Liu, Y. Wang, D. Chen, Y.Yu: "Investigation on crystallization kinetics and microstructure of novel transparent glass ceramics containing  $\text{Nd}:\text{NaYF}_4$  nano-crystals", Mater. Sci. Eng. B, 2007, 136, 106–110.
81. M. Sroda: "Effect of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  on thermal stability of oxyfluoride glass", J. Therm. Anal. Calorim., 2009, 97, 239–243.
82. G.Liu, B. Jacquier: "Spectroscopic properties of Rare Earths in optical materials", 2005, Vol. 83, Beijing, China, Springer Series in Materials Science.
83. P.L. Dexter: "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", J. Chem. Phys., 1953, 21, 836.
84. H. W Leverenz: "Introduction to Luminescence of Solids", 1968, NYC, Dower Publications.

- 
85. F. Auzel: “Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids”, Chem. Rev. 2004, 104, 139-173.
  86. J. S Chivian, W. E. Case, D. D. Eden: “The photon avalanche: A new phenomenon in Pr<sup>3+</sup>-based infrared quantum counters”, Appl. Phys. Lett., 1979, 35, 124.
  87. M.F Joubert: “Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials”, Opt. Mater., 1999, 11, 181- 203.
  88. S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier: “Photon avalanche and the mean-field approximation”, Phys. Rev. B 1997, 55, 8240-8248.
  89. K.D Oskam, R.T Wegh, H. Donker, E.V.D van Loef, and A. Meijerink: “Downconversion: a new route to visible quantum cutting”, J. Alloys Compd., 2000, 300-301, 421-425.
  90. Q.Y. Zhang, X.Y. Huang: “Recent progress in quantum cutting phosphors”, Prog. Mater. Sci., 2010, 55, 353–427.
  91. B.S. Richards: “Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion”, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2006, 90, 1189–1207.
  92. V.D. Rodríguez, V.K.Tikhomirov, J.Méndez-Ramos, A.C.Yanes, V.V.Moshchalkov: “Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> co-doped nano-structured glass-ceramics”, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2010, 94, 1612-1617.
  93. K. Deutschbein, C.C. Pautrat, I.M. Svirchevsky: “Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser”, Rev. Phys. Appl., 1967, 2, 29.
  94. V. Sudarsan, D. Jain, R.K. Vatsa, C.G.S. Pillai: “Optical properties of (ZnO)<sub>0.5</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0.5</sub> glasses doped with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu nanoparticles and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, J. Lumin., 2010, 130, 1379–1383.
  95. Y. C. Yan, A. J. Faber, H. de Waal, P. G. Kik, A. Polman: “Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.535  $\mu$ m”, Appl. Phys. Lett., 1997, 71, 2922.
  96. R. Praveena, Kyoung Hyuk Jang, C.K. Jayasankar, Hyo Jin Seo: “Optical absorption and fluorescence properties of Tm<sup>3+</sup>-doped K–Mg–Al phosphate glasses for laser applications”, J. Alloy. Compd., 2010, 496, 335–340.

97. D.A Tran, G.H. Sigel JR., B. Bendow: "Heavy metals fluorides glasses and fibers: A Review", J. Lightwave Technol., 1984, 2, 566 - 586.
98. R. Allen, L. Esterowitz, and I. Aggarwal: "An efficient 1.46  $\mu\text{m}$  thulium fiber laser via a cascade process", IEEE J. Quantum Elect., 1993, 29, 2, 303-306.
99. S. Tanabe, K. Tamai, K. Hirao, N. Soga: "Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped uv and blue upconversions in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped fluoroaluminate glass", Phys. Rev.B, 1993, 47, 2507-2514.
100. W. Seeber, E.A. Downing, L. Hesselink, M.M. Fejer, D. Ehrt: " $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluoride glasses", J. Non-Cryst. Solids. 1995, 189, 218-226.
101. H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt: "Spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in phosphates glasses", J. Non-Cryst. Solids., 1995, 183, 191-200.
102. G. Lakshminarayana, HuchengYang, Jianrong Qiu: "White light emission from  $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation", J. Solid State Chem., 2009, 182, 669-676.
103. G. Lakshminarayana, Jianrong Qiu: "Near-infrared quantum cutting in  $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{and Tm}$ ):  $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$  glasses via downconversion", J. Alloy. Compd., 2009, 481, 582-589.
104. A. Konishi, R. Kanno, Y. Kawamoto: "Synthesis of  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$  glasses ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$  or  $\text{Eu}$ ) by combined processes of sol-gel and fluorination", J. Alloy. Compd., 1996, 232, 53-59.
105. M.Ahrens, G.Scholz, M.Feist, E.Kemnitz: "Application of an alkoxide sol-gel route for the preparation of complex fluorides of the  $\text{MAlF}_4$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$ ),  $\text{M}_3\text{AlF}_6$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) and  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  type", Solid State Sci., 2006, 8, 798-806.
106. P.Y. Jia, J. Lin, M. Yu: "Sol-gel deposition and luminescence properties of  $\text{LiYF}_4:\text{Tb}^{3+}$  thin films", J. Lumin., 2007, 122-123, 134-136.
107. R. Hewes, J.Sarver: "Infrared Excitation Processes for the Visible Luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensitized Rare-Earth Trifluorides", Phys. Rev., 1969, 182, 182, 2.
108. H.J. Guggenheim, L.F. Johnson: "New fluoride compounds for efficient infrared to visible conversion", Appl. Phys. Lett., 1969, 15, 2.

- 
109. L.F. Johnson, H.J. Guggenheim: “Infrared-pumped visible laser”, Appl. Phys. Lett., 1971, 19, 44-47.
  110. M.J Weber: “Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ ”, Phys. Rev., 1967, 157, 262-272.
  111. Collings, Silversmith: “Avalanche upconversion in  $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ ”, J. Lumin., 1994, 62, 271-279.
  112. K.S. Lim: “Photon avalanche in Tm-doped crystals”, Lasers and Electro-Optics, 1999. CLEO/Pacific Rim, 1999, 3, 674-675.
  113. N. J. Krasutsky: “10- $\mu\text{m}$  samarium based quantum counter”, J. Appl. Phys., 1983, 54, 1261-1267.
  114. W.Lenth, R. M. Macfarlane: “Excitation mechanisms for upconversion lasers”, J. Lumin., 1990, 45, 346-350.
  115. U. Oetliker, M.J. Riley, P. S. May, H. U. Güdel: “Excitation avalanche in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped  $\text{CsCdCl}_3$ ”, J. Lumin., 1992, 53, 553-556.
  116. H. Ni, S.C. Rand: “Avalanche phase conjugation”, Opt. Lett., 1992, 17, 1222.
  117. R.M.Macfarlane, A. J. Silversmith, F. Tong, W. Lenth: Proc. Conf. on “Laser Materials and Laser Science”, Shanghai, 1989, World Scientific, 24.
  118. S.Duffy, J.P.R. Wells, H.G. Gallagher, Th. P.J. Han: “Bridgman growth and laser excitation of  $\text{LiYF}_4:\text{Sm}^{3+}$ ”, J. Cryst.Growth, 1999, 203, 405-411.
  119. K.Ito, M. Yamagaa, N.Kodamab: “Site selected excitation of  $\text{Sm}^{2+}$  in substitutional disordered crystal  $\text{KLaF}_4$ ”, J. Alloy. Compd., 2006, 408–412, 766–770.
  120. A.H. Krumpel, E. Van Der Kolk, D. Zeelenberg, A.J.J. Bos, K.W. Krämer, P. Dorenbos: “Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped  $\text{NaLaF}_4$  by photo- and thermoluminescence”, J. App.Phys., 2008, 104, 73505.
  121. A. Sarakovskis, J. Grube, A. Mishnev, M. Springis: “Up-conversion processes in  $\text{NaLaF}_4:\text{Er}^{3+}$ ”, Opt. Mater., 2009, 31, 10, 1517-1524.



122. Van der Kolk, Dorenbos, Kramer, Biner, Güdel: “High-resolution luminescence spectroscopy study of down –conversion routes in  $\text{NaGdF}_4\text{:Nd}^{3+}$  and  $\text{NaGdF}_4\text{:Tm}^{3+}$  using synchrotron radiation”, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 125110.
123. J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel: “Upconversion spectroscopy and properties of  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and/or  $\text{Yb}^{3+}$ ”, *J. Lumin.*, 2006, 117, 1, 1-12.
124. J.F. Suyver, J. Grimm, K.W. Krämer, H.U. Güdel: “Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in  $\text{NaYF}_4\text{: Er}^{3+}; \text{Yb}^{3+}$ ”, *J. Lumin.*, 2005, 114, 1, 53-59.
125. P.R. Diamante, M. Raudsepp, F. C. J. M. van Veggel: “Dispersible  $\text{Tm}^{3+}$ -Doped nanoparticles that Exhibit Strong  $1.47\mu\text{m}$  Photoluminescence”, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 363–368.
126. Ch.Li, J. Yang, P. Yang, H. Lian, J. Lin: “Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Fluorides  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  to  $\text{Lu}$ ) Nano-/Microcrystals with Multiform Structures and Morphologies”, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4317–4326.
127. A. Bednarkiewicz, A. Mechb, M. Karbowiak, W. Strek: “Spectral properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{NaGdF}_4$  nanocrystals”, *J. Lumin.*, 2005, 114, 247–254.
128. W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, M. Gusowski: “New luminescent systems based on fluoride crystals doped with rare earth ions”, *Opt. Mater.*, 2006, 28, 77–84.
129. J.F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Krämer, C. Reinhard, H.U. Güdel: “Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion”, *Opt. Mater.*, 2005, 27, 1111–1130.
130. L. Beyer, V. Fernandez, “Química Inorgánica”, 1° Ed., Ariel, España, 2000.
131. Y. Cong, B. Li, B. Lei, X. Wang, C. Liu, J. Liu, W. Li: “Enhancement of luminescence intensity and increase of emission lifetime in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $3\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2$  amorphous system”, *J. Lumin.*, 2008, 128, 105–109.

- 
132. P. Abdul Azeem, M. Kalidasan, K. Rama Gopal, R.R. Reddy: „Spectral analysis of  $\text{Eu}^{3+}:\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn, Ca, Pb}$ ) glasses”, J. Alloy. Comp., 2009, 474, 536–540.
  133. B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy: „Spectroscopic studies of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in LBTAf glasses”, J. Alloy. Compd., 2009, 478, 63–67.
  134. Z. Lu, J. Wang, Y. Tang, Y. Li: “Synthesis and photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nanocrystals”, J. Solid State Chem., 2004, 177, 3075–3079.
  135. Z.Wang, M.Li, Ch.Wang, J.Chang, H.Shi, J.Lin: „Photoluminescence properties of  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles prepared by refluxing method”, J. Rare Earths, 2009, 27, 33–37.
  136. X. Quiao, Q.Luo, X.Fan, M. Wang: “Local vibration around rare earth ions in alkaline earth fluorosilicate transparent glass and glass ceramics using  $\text{Eu}^{3+}$  probe”, J. Rare Earth, 2008, 26, 883–888.
  137. P. Babu, C.K. Jayasankar: “Optical spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in lithium borate and lithium uoroborate glasses”, Physica B 2000, 279, 262–281.
  138. R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft: “Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals”, Mol. Phys., 2004, 102, 1319–1330.
  139. K. Binnemans, K. Van Herck, C. Gorller-Walrand: “Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium(III) in solution”, Chem. Phys. Lett., 1997, 266, 297–302.
  140. P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse: “Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications”, J. App.Phys., 1995, 78, 11.
  141. S. González-Pérez, F. Lahoz, J.M. Cáceres, V. Lavín, I. da Silva, J. González-Platas, I.R. Martín: “Energy transfer in  $\text{Pr}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride glass ceramics”, Opt. Mater., 2007, 29, 1231–1235.
  142. S. González-Pérez, I.R. Martín, F. Lahoz, D. Jaque, P. Haro-González, N. Capuj: “Desvitrification on an oxyfluoride glass doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions under Ar laser irradiation”, J.Lumin., 2008, 128, 905–907

- 
143. V.K. Tikhomirov, A.B. Seddon, M. Ferrari, M. Montagna, L.F. Santos, R.M. Almeida: “On a qualitative model for the incorporation of fluoride nano-crystals within an oxide glass network in oxy-fluoride glass-ceramics”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 337, 191–195.
  144. M. Mattarelli, V.K. Tikhomirov, A.B. Seddon, M. Montagna, E. Moser, A. Chiasera, S. Chaussedent, G. Nunzi Conti, S. Pelli, G.C. Righini, L. Zampedri, M. Ferrari: “Tm<sup>3+</sup>-activated transparent oxy-fluoride glass-ceramics: structural and spectroscopic properties” *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 345–346, 354–358.
  145. Brigitte Boulard, O. Péron, Y. Jestin, M. Ferrari, C. Duverger-Arfulo: “Characterization of Er<sup>3+</sup>-doped fluoride glass ceramics waveguides containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals”, *J. Lumin.*, 2009, 129, 1637–1640.
  146. L. L. Kukkonen, I. M. Reaney, D. Furniss, A. B. Seddon: “Nucleation and crystallisation behaviour of transparent, erbium III doped, oxyfluoride glass ceramics for active photonic devices”, *Phys. Chem. Glasses*, 2001, 42, 3, 265–73.
  147. G. Litscher, Z. Xie, L. Wang, I. Gaischek: “Blue 405 nm laser light mediates heart rate: investigations at the acupoint Neiguan (Pe.6) in Chinese adults”, *North Amer. J. Med. Sci.*, 2009, 1, 5.
  148. F. Lahoz, I. R. Martín, and J. Méndez-Ramos: “Dopant distribution in a Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped silica based glass ceramic: An infrared-laser induced upconversion study”, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 6180–6190.
  149. J.L. Sommerdijk: “Influence of the host lattice on the infrared-excited blue luminescence of Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>-doped compounds”, *J. Lumin.*, 1973, 8, 126–130.
  150. J. Zhang, D. He, Z. Duan, L. Zhang, S. Dai, L. Hu: “Mechanisms and concentrations dependence of up-conversion luminescence in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glass-ceramics”, *Phys. Lett. A*, 2005, 337, 480–486.
  151. V.K. Tikhomirov, K. Driesen, C. Görller-Walrand, M. Mortier: “Broadband telecommunication wavelength emission in Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> codoped nano-glassceramics”, *Opt. Express*, 2007, 15, 15, 9535–9540.
  152. S.F. León-Luis, J. Abreu-Afonso, J. Peña-Martínez, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez: “Up-conversion and colour

---

tuneability in  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  co-doped transparent nano-glass-ceramics”, J. Alloy. Compd., 2009, 479, 557–560.

153. J. Méndez-Ramos, M. Abril, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, V. D. Rodríguez: “Dopant partitioning influence on the near-infrared emissions of  $\text{Tm}^{3+}$  in oxyfluoride glass ceramics”, J. Appl. Phys., 2006, 99, Art. No. 53103.

154. M. Takahashia, M.Izuki, R. Kanno, Y. Kawamoto: “Up-conversion characteristics of  $\text{Er}^{3+}$  in transparent oxyfluoride glass-ceramics”, J. Appl. Phys., 1998, 83, 3920.

155. G.A. Kumar, R. Riman, S.C. Chae, Y.N. Jang, I.K. Bae, H.S. Moon: “Synthesis and spectroscopic characterization of  $\text{CaF}_2\text{:Er}^{3+}$  single crystal for highly efficient 1.53  $\mu\text{m}$  amplification”, , J. Appl. Phys., 2004, 95, 3243.

156. L.Huang, T.Yamashita, R.Jose, Y.Arai, and Y. Ohishi: “Spectroscopic and structural investigations of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals”, Glass Technol., 2008, 49, 5, 225-228.

157. S.Ye, B. Zhu, J.Chen, J.Luo, J. Rong Qiua: “Infrared quantum cutting in  $\text{Tb}_{3+}\text{,Yb}^{3+}$  codoped transparent glass ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals”, Appl. Phys. Lett., 2008, 92, 141112.

158. Z.Lin, X. Liang, Y. Ou, C.Fan, S.Yuan, H. Zeng, G. Chen: “Full color photoluminescence of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses and glass ceramics for white light emitting diodes”, J. Alloy. Compd., 2010, 496, L33–L37.

159. D. Chen, Y.Wang, Y.Yu, E.Ma: “Improvement of  $\text{Er}^{3+}$  emissions in oxyfluoride glass ceramic nano-composite by thermal treatment”, J. Sol. State Chem., 2006, 179, 1445–1452.

160. D.Chen, Y.Wang, Y.Yu, E.Ma, F. Bao, Z. Hu, Y.Cheng: “Influences of  $\text{Er}^{3+}$  content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals”, , Mater.Chem.Phys., 2006, 95, 264–269.

161. L.Zhou, D.Chen, W. Luo, Y.Wang, Y. Yu, F. Liu: “Transparent glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}\text{:CaF}_2$  nano-crystals prepared by sol-gel method”, Mater.Lett., 2007, 61, 3988–3990.

- 
162. Y.Yu, Y.Wang, D.Chen, F. Liu: “Efficient upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}:\text{SrF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sol-gel glass ceramics”, *Cer. Int.*, 2008, 34, 2143–2146.
  163. X. Qiao, X. Fan, M. Wang: “Luminescence behavior of  $\text{Er}^{3+}$  in glass ceramics containing  $\text{BaF}_2$  nanocrystals”, *Script. Mater.*, 2006, 55, 211–214.
  164. S. A. Pollack, D. B. Chang: “Ion-pair upconversion pumped laser emission in  $\text{Er}^{3+}$  ions in YAG, YLF,  $\text{SrF}_2$ , and  $\text{CaF}_2$  crystals”, *J. Appl. Phys.*, 1988, 64, 2885.
  165. Y.Yu, D. Chen, Y. Wang, F. Liu, E. Ma: “A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 353, 405–409.
  166. C.Li, S.Xu, R.Ye, S.Zhao, D. Deng, S. Zhuang: “ $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tridoped oxyfluoride glass ceramics with efficient upconversion white-light emission”, *Chin. Opt. Lett.*, 2010, 8, 66-69.
  167. J.Rocha Barros, Ch.Bocker, Chr.Rüssel: “The effect of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  on phase separation and crystallization in  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  glasses”, *Sol. State Sci.*, 2010, 12, 2086-2090.
  168. D.Chen, Y.Wang, Y.Yu, E. Ma, L. Zhou: “Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}:\text{BaF}_2$  nano-crystals” *J. Sol.State Chem.*, 2006, 179, 532–537.
  169. Z.Duan, J. Zhang, W.Xiang, H.Sun, L.Hu: “Multicolor upconversion of  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped oxyfluoride glass ceramics”, *Mater.Lett.*, 2007, 61, 2200–2203.
  170. F.Zeng, G.Ren, X. Qui, Q.Yang: “Effect of different  $\text{Er}^{3+}$  compounds doping on microstructure and photoluminescent properties of oxyfluoride glass ceramics”, *Physica B:Cond.Matt.*, 2008, 403, 2417-2422.
  171. G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche: “Nucleation efficiency of erbium and ytterbium fluorides in transparent oxyfluoride glass-ceramics”, *J. Mater. Res.*, 2005, 20, 2, 472.
  172. M. Mortier, G. Patriarche: „Structural characterisation of transparent oxyfluoride glass-ceramics”, *J. Mater. Sci.Electro.*, 2000, 35, 4849.

- 
173. D. Chen, Y. Wang, E. Ma, Y. Yu, F. Liu, R. Li: "Spectroscopic and stimulated emission characteristics of  $\text{Nd}^{3+}$  in transparent glass ceramic embedding  $\beta\text{-YF}_3$  nanocrystals", J. Appl. Phys., 2007, 102, 2, 023504.
  174. D. Chen, Y. Wang, Y. Yunlong, F. Liu, P. Huang: "Infrared to ultraviolet upconversion luminescence in  $\text{Nd}^{3+}$  doped nano-glass-ceramic", J. Rare Earths, 2008, 26, 3, 428.
  175. D. Chen, Y. Wang, Y. Yunlong, P. Huang, F. Weng : "Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics", Opt. Lett., 2008, 33, 16.
  176. D. Chen, Y. Wang, Y. Yunlong, P. Huang, F. Weng: "Novel rare earth ions-doped oxyfluoride nano-composite with efficient upconversion white-light emission", J. Sol. State Chem., 2008, 181, 2763–2767.
  177. M. J. Dejneka: "The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics", J. Non Cryst. Solids, 1998, 239, 149-155.
  178. Z. Hu, Y.Wang, F. Bao, W. Luo: "Crystallization behavior and microstructure investigations on  $\text{LaF}_3$  containing oxyfluoride glass ceramics", J.Non-Cryst. Solids, 2005, 351, 722-728.
  179. D.Chen, Y. Wang, Y.Yu, E. Ma: "Influence of  $\text{Yb}^{3+}$  content on microstructure and fluorescence of oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nano-crystals", Mater.Chem.Phys., 2007, 101, 464-469.
  180. E. Ma, Z. Hu, Y. Wang, F. Bao: "Influence of structural evolution on fluorescence properties of transparent glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals", J. Lumin., 2006, 118, 131–138.
  181. S. Ye, B.Zhu, J.Luo, J.Chen, G. Lakshminarayana, J. Qiu.: "Enhanced cooperative quantum cutting in  $\text{Tm}^{3+}$ -  $\text{Yb}^{3+}$  codoped glass ceramics containing  $\text{LaF}_3$  nanocrystals", Opt. Express, 2008, 16, 8989-94.
  - 182 . J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, J.J. Velázquez, V.D. Rodríguez, "Gain cross-section of 1.06  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-LaF}_3$  glass-ceramics prepared by sol-gel method", J.Non-Cryst.Solids, 354, 18, 2008, 2000-2003
  183. J.J. Velázquez, A.C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez: "Spectroscopic characterization and up-conversion in sol-gel derived

---

$\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Pr}^{3+}$  co-doped  $\text{SiO}_2$ – $\text{LaF}_3$  nano-glass-ceramics”, *J.Non-Cryst.Solids*, 356, 25–27, 1349–1353.

184. F.Liu, E.Ma, D.Chen, Y.Yu,Y.Wang:“Tunable Red-Green Upconversion Luminescence in Novel Transparent Glass Ceramics Containing Er:  $\text{NaYF}_4$  Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 20843 -20846.

185. K.W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H.U. Güdel, M.P. Hehlen, S.R. Lüthi: “Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors”, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 1244.

186. M.D. Mathews, B.R. Ambekar, A.K. Tyagi, J.J. Köhler: “High temperature X-ray diffraction studies on sodium yttrium fluoride”, *J. Alloy. Compd.*, 2004, 377, 162.

187. F.You, Y.Wang, J.Lina, Y.Tao: “Hydrothermal synthesis and luminescence properties of  $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ ”, *J.Alloy.Comp.*, 2002, 343, 151–155.

188. A.C Yanes, A. Santana-Alonso, J.Méndez Ramos, J.del Castillo, V.D. Rodríguez: “ $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$ co-doped sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals for tuneable up-conversion phosphors”, *J. Alloy. Compd.*, 2009, 480,706-710.

189. D.Deng, S.Xu, R.Bao, S.Zhao, B.Wang, H.Wang, H.Ju: “Blue cooperative upconversion in  $\text{Yb}^{3+}$ -doped glass ceramic containing  $\text{LiYF}_4$  nanocrystals”, 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 105111.

190. D.Deng, S.Xu, S.Zhao, C.Li, H.Wang, H.Ju: “Enhancement of upconversion luminescence in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped glass ceramic containing  $\text{LiYF}_4$  nanocrystals”, *J. Lumin.*, 129 (2009) 1266–1270

191. S.Zhao, S.Xu, D.Deng, H.Wang, L.Huang , X.Fan: “Spectroscopic properties  $\text{Eu}^{3+}$  doped and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{Ba}_2\text{GdF}_7$  nanocrystals”, *Chem.Phys.Lett.*, 2010, 494, 202–205.

192. N.A. Olsson: “Lightwave systems with optical amplifiers”, *J.Lightwave Technol.*, 1989, LT-7,1071.

193. D.O. Caplan: “Laser communication transmitter and receiver design”, *J.Opt.Fiber Commun.Rep.*, 2007, 4, 225–362.

194. G.C. Righini, C. Arnaud, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, A. Chiasera, P. Feron, M. Ferrari, M. Montagna, G. Nunzi Conti, S. Pelli, H.

---

Portales, C. Siligardi, A. Speghini, L. Zampedri: “Integrated optical amplifiers and microspherical lasers based on erbium-doped oxide glasses”, *Opt.Mater.*, 2005, 27, 1711–1717.

195. B.Jacquier, L. Bigot, S.Guy, A. M. Jurduc: in “Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials”, Springer Series in Materials Science, Vol.83, 430-461, 2005.

196. R.V Ramaswamy, R. Srivastava: “Ion-exchanged glass waveguides: a review”, *J.Lightwave Technol.*, 1988, 6, 6.

197. S. Honkanen, B.R. West, S. Yliniemi, P. Madasamy, M. Morrell, J. Auxier, A. Schülzgen, N. Peyghambarian, J. Carriere, J. Frantz, R. Kostuk, J. Castro, D. Geraghty: “Recent advances in ion exchanged glass waveguides and devices” *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2006, 47, 2, 110–120.

198. J.L Jackel: “Glass waveguides made using low melting point nitrate mixtures”, *Appl.Opt.*, 1988, 27, 3, 472-475.

199. A. Brandenburg: “Stress in ion-exchanged glass waveguides”, *J. Lightwave Technol.*, 1986, LT-4, 10, 1580-1593.

200. V.Tyagi, A.K. Varshneya: “Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass”, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 238, 186-192.

201. S.N Houde-Walter, B.L McIntyre: “Dependence of refractive index on silver concentration in gradient-index glass”, *J.Non-Cryst. Solids*, 1989, 107, 316-322.

202. M. Dubiel, J.Haug, H.Kruth, H. Hofmeister, K.D Schicke: *Mater.Sci.Eng. B*, 2008, 149, 146-151.

203. H. Portales, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci, P. Mazzoldi, S. Pelli, G.C. Righini: “Investigation of the role of silver on spectroscopic features of  $\text{Er}^{3+}$ -activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351, 1738–1742.

204. G.C. Righini, S. Pelli, M. Brenci, M. Ferrari, C. Duverger, M. Montagna, R. Dall’Igna: “Active optical waveguides based on Er- and Er/Yb-doped silicate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 284, 223-229.



205. S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, R. Dall'Igna, G. Nunzi Conti, S. Pelli, B. Profilo, S. Sebastiani, A. Speghini, G.C. Righini: "Optical and spectroscopic properties of soda-lime alumino silicate glasses doped with  $\text{Er}^{3+}$  and/or  $\text{Yb}^{3+}$ ", *Opt.Mater.*, 2006, 28, 1271–1275.

206. P.A Tick: "Are low-loss glass ceramic optical waveguides possible?", *Opt.Lett.*, 1998, 23, 24, 1904-1905.

207. S. Berneschi, S. Soria, G.C. Righini, G. Alombert-Goget, A. Chiappini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S.N.B. Bhaktha, B. Boulard, C. Duverger Arfuso, S. Turrell: "Rare-earth-activated glass-ceramic waveguides", *Opt.Mater.*, 2010, 32, 1644–1647.

208. A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, P.G. Kazansky: "Optical waveguides in electrooptical nanophase glass-ceramics", *Mater.Lett.*, 2004, 58, 1231– 1233.

209. D.K. Tagantsev, P.G. Kazansky, A.A. Lipovskii, K.D. Maluev: "Ion-exchange-induced formation of glassy electrooptical and nonlinear optical nanomaterial", *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354, 1369–1372.

210. B.S. Richards: "Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers", *Sol. Energ. Mater.Sol.C.*, 2006, 90, 2329–2337.

211 Leyu Wang, Ruoxue Yan, Ziyang Huo, Lun Wang, Jinghui Zeng, Jie Bao, Xun Wang, Qing Peng, and Yadong Li: "Fluorescence Resonant Energy Transfer Biosensor Based on Upconversion-Luminescent Nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6054 –6057.

212 Rufaihah Abdul Jalil a, Yong Zhang. "Biocompatibility of silica coated  $\text{NaYF}_4$  upconversion fluorescent nanocrystals", *Biomaterials* 29 (2008) 4122–4128.

213. Jaehong Kim, Ezra Lucas Hoyt Cates, Min Cho, "Antimicrobial upconversion system", 2010, US Patente No. 2010/0297206 A1. Georgia Tech Research Corporation

214. B.S. Richards: "Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion", *Sol. Energ. Mater.Sol.C.*, 2006, 90, 1189–1207.



## Capítulo 2

---

### Objetivos



## Capítulo 2: Objetivos

Los materiales vitrocerámicos con cristales de tamaño nanométrico (nano-vitrocerámicos) son considerados materiales multifuncionales de gran interés. En concreto, los nano-vitrocerámicos de oxifluoruro combinan las ventajas de estabilidad química y mecánica y habilidad para el conformado y el fibrado de los materiales vítreos de óxido, básicamente una matriz de silico-aluminato, con las propiedades de las fases cristalinas de fluoruro, como son su transparencia, baja energía fonónica y relativamente alta solubilidad de los iones de tierras raras. Estos materiales están teniendo un gran impacto en el desarrollo de sistemas y dispositivos fotónicos, y su elaboración implica un perfecto análisis de los mecanismos de cristalización que tienen lugar.

El objetivo principal de la presente tesis es el desarrollo de vidrios dentro del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$  precursores de vitrocerámicos transparentes a partir de la cristalización de nanocristales de fluoruros, con distribución homogénea de fases cristalinas por debajo de 50 nm y la incorporación de elementos de tierras raras a las fases nano-cristalinas para el desarrollo de nuevos materiales para el campo de las telecomunicaciones y de la fotónica. El requerimiento de transparencia en los vitrocerámicos se consigue limitando el tamaño de los cristales a una escala nanométrica (10-50 nm), suprimiendo así el efecto de dispersión de la luz.

El trabajo se ha estructurado en dos bloques principales: (1) Síntesis y caracterización de nano-vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro; (2) Síntesis y caracterización nano-vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro dopados con iones de tierras raras que exhiban propiedades ópticas interesantes. En este contexto, los principales objetivos de cada parte se detallan a continuación.

### 2.1. Síntesis y caracterización de nano-vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro

(a) Diseño de composiciones para la preparación de vitrocerámicos nanocristalinos y monofásicos. Caracterización térmica y estructural de vidrios y

vitrocerámicos de oxifluoruro a través de diferentes técnicas. Es imprescindible la determinación de posibles procesos de separación de fases previos a la cristalización. Estudio de la evolución de las propiedades reológicas de la matriz vítrea y de las interfases vidrio-cristal durante el proceso de nano-cristalización, para identificar los mecanismos implicados en la formación de cada una de las fases cristalinas objeto del estudio, en sus distintas cinéticas de cristalización y en la inhibición del crecimiento cristalino:  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaLaF}_4$ ,  $\text{KLaF}_4$  y  $\text{NaYF}_4$ .

(b) Determinación de los mecanismos de nucleación y cristalización que dan lugar a la formación de nano-cristales con una distribución estrecha de tamaños. Trabajos previos han demostrado que el mecanismo de la nano-cristalización está relacionado con cambios de composición en la interfase vidrio-cristal, por lo que un objetivo principal será la confirmación de la formación de interfases ricas en sílice y/o alúmina alrededor de los cristales que producen un aumento de la viscosidad y proporcionan una barrera difusional que inhibe el crecimiento cristalino.

Las actuales teorías de nucleación y crecimiento cristalino se centran en sistemas isoquímicos en los cuales la composición de los cristales y del líquido son idénticas y, por tanto, los cambios en la composición química del material masivo y de la interfase no se tienen en cuenta, por lo que el objetivo último de esta parte es aportar datos experimentales para la modificación de las teorías de nucleación y crecimiento cristalino incluyendo dichos cambios.

## **2.2. Síntesis y caracterización de nano-vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro dopados con iones lantánidos que exhiban propiedades ópticas interesantes.**

(a) Obtención de vidrios y vitrocerámicos transparentes en el sistema a  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3\text{-xLn}_2\text{O}_3/\text{xLnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm, Eu, Yb}$ ) basado en las composiciones anteriores.

(b) Caracterización térmica y estructural de los vidrios y vitrocerámicos dopados obtenidos y su comparación con los materiales no dopados. Estudio del efecto que tienen los iones lantánidos en la estructura y propiedades de los vidrios y cómo afectan a la nano-cristalización.

(c) La incorporación de elementos de tierras raras a las fases nanocrystalinas de fluoruro dentro de una matriz vítrea transparente intensifica la emisión láser característica deseada. De ahí que uno de los objetivos sea identificar los entornos de coordinación de los dopantes y su difusión desde la matriz vítrea a los cristales de fluoruro durante el proceso de cristalización, y hacer un seguimiento de la modificación del entorno de los dopantes, en función de la concentración de dopante y de distintos tratamientos térmicos.

(d) Obtención de emisión óptica *up-conversion* en el visible a partir de la excitación óptica en el infrarrojo e infrarrojo cercano. Elucidar los mecanismos entre los niveles electrónicos de los iones lantánidos que dan lugar a dichas emisiones. Comparar los espectros de emisión de los vidrios con los de los vitrocerámicos, y estudiar el efecto que tiene la presencia de cristales de fluoruro en esta emisión óptica.

(d) Estudiar posibles aplicaciones de estos vitrocerámicos, como son las guías de onda. Desarrollar guías de onda planares, a partir de un proceso de intercambio iónico  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  en los vidrios y vitrocerámicos dopados con iones lantánidos obtenidos. Caracterización de las guías de onda obtenidas y evaluación de los resultados.

La consecución de los objetivos propuestos en este trabajo conlleva:

Contribuir a la modificación de la teoría de nucleación y crecimiento cristalino, que incluya el cambio de composición en la interfase vidrio-cristal y el consiguiente cambio de viscosidad.

Establecer un mecanismo eficiente de producción de nano-vitrocerámicos.

Contribuir al desarrollo de materiales para aplicaciones fotónicas, al abrir una línea de investigación enfocada a la obtención de vitrocerámicos transparentes de oxifluoruro, en los que cristalicen diferentes fluoruros dopados con distintos iones lantánidos.





## Capítulo 3

---

### Técnicas y Métodos experimentales



## Capítulo 3: Métodos y Técnicas experimentales

Para el estudio de la nano-cristalización se ha llevado a cabo la caracterización de los vidrios precursores y de los vitrocerámicos a partir de técnicas de caracterización química, térmica y estructural. Se ha recurrido a técnicas de caracterización óptica de los vidrios y vitrocerámicos dopados con iones lantánidos.

En este apartado se muestran los principios fundamentales de cada técnica utilizada.

### 3.1. Análisis Químico

El análisis químico de los vidrios obtenidos se ha llevado a cabo por *espectroscopía de fluorescencia de rayos-X*. El bombardeo de la muestra con rayos-X produce la emisión de rayos-X secundarios, característicos de cada elemento, de manera que es posible identificarlo.

La muestra se ha preparado a partir del método de fusión con  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  como fundente. Se han fundido 0,3 g de muestra en polvo ( $< 60\mu\text{m}$ ) junto con 5,5 g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  a  $1100^\circ\text{C}$  en una perladora. El fundido obtenido se cuele, obteniéndose una perla. Mediante este tipo de preparación se minimizan los efectos de matriz, ya que al fundirse la muestra se rompen todos los enlaces. Para el análisis de flúor se disuelven 8 g de muestra en HCl, se añade un aglomerante ELVACITE y se prensa, obteniéndose una pastilla. La preparación de pastillas frente a la de perlas es preferible para elementos minoritarios. La cantidad analizada de cada elemento, excepto la de flúor, ha sido determinada en su forma de óxido. Se ha utilizado un espectrómetro Magic X 2400, PANalytical.

El análisis de flúor también se ha analizado por el *método de electrodo selectivo*. Un electrodo selectivo es un sensor electroquímico cuyo potencial depende de la concentración efectiva de un ión determinado. La determinación se basa en la medida de la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo indicador de  $\text{LaF}_3$ , en este caso selectivo al ión fluoruro, y un electrodo de referencia Ag/AgCl. La muestra se disuelve en HCl y se analiza la cantidad

de F en esta disolución. Se ha utilizado un equipo 781 pH/ion Meter Metrohm AG.

### 3.2. Dilatometría

Se ha empleado un dilatómetro diferencial. Esencialmente, este dilatómetro consta de un tubo de sílice en el que se coloca la muestra, ambas situadas dentro de un horno. La dilatación de la muestra con la temperatura se transmite por medio de una varilla palpadora a un transductor, que se desplaza dentro de una bobina traduciendo la variación de longitud en variaciones de inducción electromagnética. La muestra debe tener forma de prisma, con dos caras planoparalelas, perpendiculares a una base, de 10 a 50 mm de longitud. El dilatómetro proporciona la variación de la relación  $L/L_0$  en función de la temperatura, lo que se relaciona con el coeficiente de dilatación térmica:

$$\alpha = \frac{dL}{L_0 dT}, \text{ donde } L_0 \text{ es la longitud inicial de la muestra y } L \text{ es la longitud en}$$

función de la temperatura  $T$ . La Fig.3.1 muestra un esquema del interior del dilatómetro.

La curva de dilatación obtenida se corrige teniendo en cuenta las dilataciones adicionales del tubo y la varilla palpadora.

Se ha utilizado un dilatómetro Netzsch Gerätebau model 402 EP, con un programador Netzsch 410. El horno tiene un termopar de Pt-Rh 630, situado al lado de la muestra.

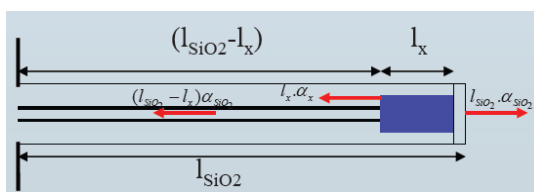


Figura 3.1: Esquema del interior de un dilatómetro. Se señalan las dilataciones del tubo, de la varilla palpadora y de la muestra.

La Fig. 3.2 muestra un ejemplo de curva de dilatación térmica, de la que se extrae el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , a partir de la pendiente del tramo rectilíneo inicial en el intervalo de 100 a 450 °C, para los vidrios estudiados, la temperatura de

transición vítrea ( $T_g$ ) de la intersección de las prolongaciones de los dos tramos rectilíneos, la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_d$ ) del máximo punto de dilatación, a partir del cual disminuye la pendiente de la curva indicando el reblandecimiento dilatométrico del vidrio.

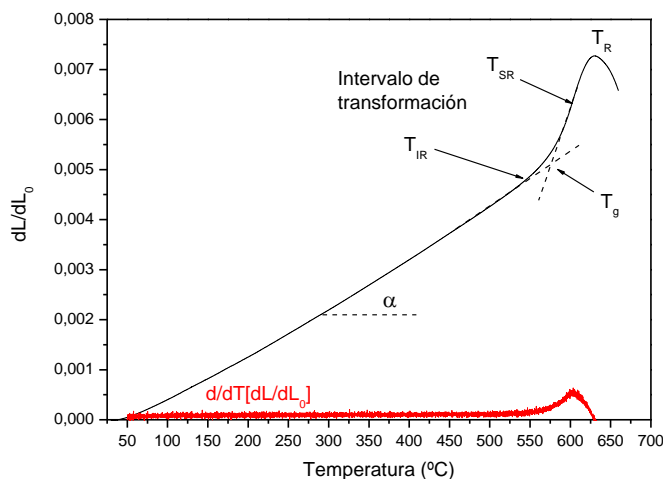


Figura 3.2: Ejemplo de curva de dilatación térmica (negro) y su derivada (rojo). Extracción de las propiedades dilatométricas.

El intervalo de transformación de un vidrio comprende el rango de temperaturas entre los puntos superior e inferior de recocido,  $T_{SR}$  y  $T_{IR}$ , respectivamente. Dado que este intervalo es un punto de inflexión de la curva dilatométrica, su derivada es un máximo, que corresponde al  $T_{SR}$  y el inicio de este máximo indica el  $T_{IR}$ .

### 3.3. Calorimetría Diferencial de barrido (DSC, del inglés *Differential Scanning Calorimetry*)

El aparato de DSC se compone de una celda donde se calientan, o enfrían, uniformemente dos portamuestras separados y cerrados, uno conteniendo la muestra de interés y el otro una referencia adecuada. La diferencia de entalpías por unidad de tiempo  $dH/dt$  entre las dos muestras se monitoriza en función de la temperatura a una velocidad constante. Cuando tiene lugar un fenómeno térmico (cristalización, fusión, deshidratación, oxidación, etc) en la muestra, el

equipo suministra calor bien a la muestra o a la referencia para mantener a ambas a la misma temperatura. La energía transferida por el equipo es igual a la energía absorbida o desprendida en el fenómeno térmico sufrido, por lo que se obtiene una  $dH/dt$  (transformada en una señal eléctrica) positiva si el proceso es endotérmico o negativa si es exotérmico. De ahí que las curvas DSC permitan identificar la temperatura a la que se producen estos fenómenos. En este trabajo se han utilizado un calorímetro diferencial de barrido de la casa Netzsch DSC 404 y un calorímetro Setaram instrument (Model Setsys Evolution 16/18, Setaram Instrumentation, Caluire, France. La calibración de temperaturas se llevó a cabo utilizando los puntos de fusión del  $Ba_2CO_3$  ultrapuro (Ventron) y KBr (Aldrich), y la temperatura de transición del cuarzo puro. La precisión en la medida de temperaturas es de  $\pm 1^\circ C$ .

La Fig.3.3 muestra un ejemplo de curvas de DSC, para un caso típico de cristalización de fluoruros y fases secundarias.

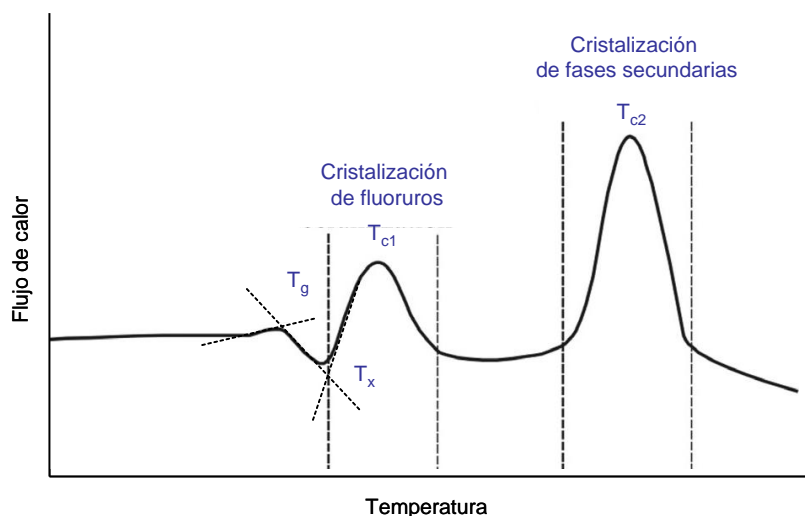


Figura 3.3: Ejemplo de curva de DSC.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  corresponde al punto de inflexión de la primera transformación endotérmica en una curva DSC, ya que el paso del estado rígido al estado viscoelástico absorbe energía. Este punto se determina a partir del punto de intersección de las dos tangentes de dicho punto de inflexión. Las temperaturas de inicio ( $T_x$ ) y máxima cristalización ( $T_c$ ) corresponden a las transformaciones exotérmicas.

### 3.4. Viscosimetría

La viscosidad varía de 16 a 18 órdenes de magnitud desde un fundido de vidrio hasta su estado sólido, por tanto son necesarias diferentes técnicas para determinar la curva completa de viscosidad-temperatura [1]. El primer punto se obtiene a partir del valor de  $T_g$  obtenido a partir de la curva de DSC a 10 K/min, y que corresponde a  $\eta = 10^{13,5}$  dPa·s [2].

#### 3.4.1. Elongación de fibras

Este método se usa para medir viscosidades  $\eta = 10^{12} - 10^7$  dPa·s, siguiendo la norma ISO 7884-3. Las fibras de vidrio se preparan manualmente calentando piezas de muestra con un mechero Bunsen y estirándolas. Las dimensiones de estas fibras son de 0,6 – 0,8 mm de diámetro y  $50 \pm 2$  mm de longitud (de acuerdo a la norma DIN 52 312 parte 3). En los extremos de la fibra se realizan, también manualmente, ensanchamientos esferoidales para su sujeción en el viscosímetro (Fig.3.4).

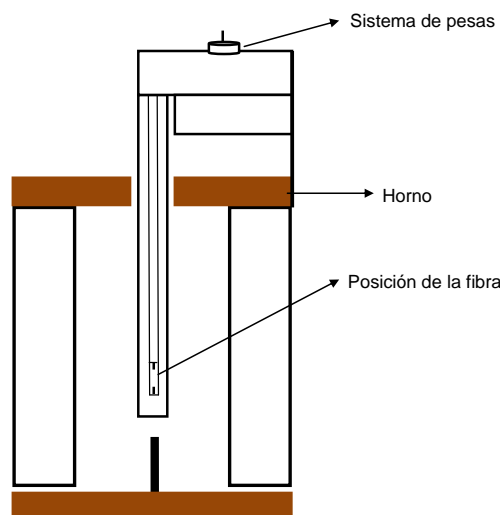


Figura 3.4: Esquema del viscosímetro de elongación de fibras

Cuando el horno del viscosímetro ha alcanzado la temperatura elegida para medir la viscosidad, se coloca la fibra dentro del horno y se pone la carga que provoca la fuerza de tracción en la fibra, dependiendo de las dimensiones de la fibra y de la temperatura. Inmediatamente después de poner las pesas, el equipo empieza a recoger datos de elongación en función del tiempo, obteniéndose una gráfica como la de la Fig.3.5.

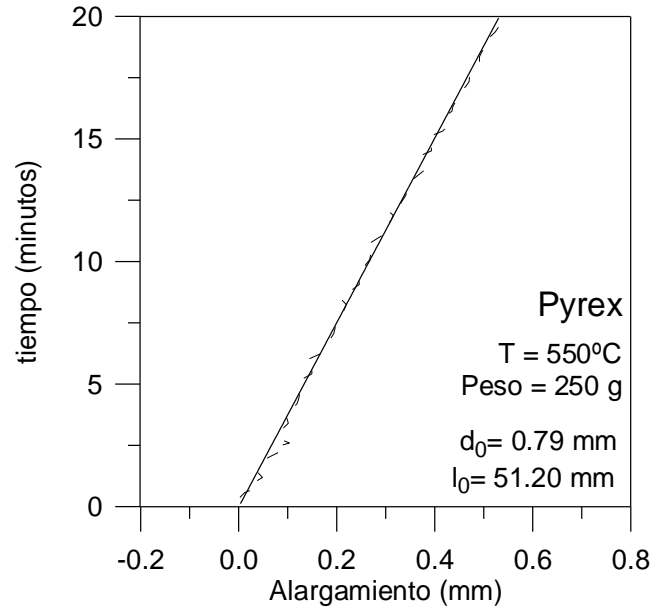


Figura 3.5: Ejemplo de recta de variación de la elongación  $dL$  de una fibra en función del tiempo de medida de un vidrio Pyrex.

Ajustando a una recta los datos experimentales de elongación en función del tiempo de medida se extrae la viscosidad de la ecuación (3.1):

Se mide la elongación que sufre una fibra de vidrio de dimensiones conocidas bajo la fuerza de tracción ejercida por una carga aplicada verticalmente, a una temperatura dada. La viscosidad se calcula a partir de la Ec.3.1.

$$\eta = \frac{l_1 \cdot g \cdot M}{3 \cdot \pi r^2} \frac{t_2 - t_1}{l_1 - l_2} \quad (3.1)$$

Donde  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $M$  la masa de la carga aplicada,  $r$  el radio inicial de la fibra,  $l_1$  y  $l_2$  las longitudes iniciales y finales de las fibras y  $(t_2 - t_1)$  el intervalo de tiempo donde la fibra está elongando.



### 3.4.2. Viscosímetro de rotación

Este método se usa para medir viscosidades  $\eta < 10^3$  dPa·s, siguiendo la norma ISO 7884-2.

Este tipo de viscosímetro se basa en la medida de la fuerza de cizalla que genera el vidrio fundido, contenido entre dos piezas coaxiales de la misma simetría, cuando una de ellas gira con una determinada velocidad angular. En el viscosímetro utilizado se mantiene inmóvil el crisol que contiene el fundido y se hace girar el cilindro sumergido en él, midiendo la fuerza correspondiente a una rotación determinada. El valor de la viscosidad la proporciona directamente el software del equipo, en función del momento de giro,  $M$ , del cilindro interior, de acuerdo con la expresión:

$$\eta = k \frac{M}{\omega} \quad (3.2)$$

Donde  $\omega$  es la velocidad angular del cilindro y  $k$  la constante propia del aparato, que depende de las dimensiones del crisol y del cilindro interior. La Fig. 3.6 muestra un esquema del equipo.

Tanto las medidas de viscosidad por elongación de fibras, como por rotación se han desarrollado en un viscosímetro de alta temperatura Haake, con un sensor ME 1700 Modelo RV30 Rotovisco/TP1700, Haake, Karlsruhe, Germany. La combinación de ambos métodos permite la determinación de la curva completa viscosidad-temperatura.

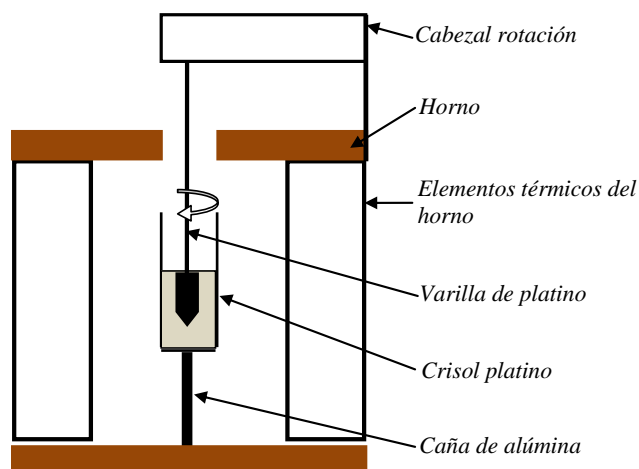


Figura 3.6: Esquema del viscosímetro de rotación.

### 3.4.3. Medida de viscosidad en función del tiempo a una determinada temperatura: Método de Indentación con esfera

Se basa en la determinación de la profundidad de penetración de una esfera de zafiro en la superficie de la muestra bajo la acción de una fuerza durante su tratamiento térmico a una temperatura constante en función del tiempo. El rango de medida es  $10^8$ - $10^{15}$  dPa·s.

En la Fig.3.7a se observa un esquema del equipo. La muestra debe ser cilíndrica o cuadrada de 5-9 mm de diámetro/lado y 5-8 mm de altura, y se coloca sobre una lámina de platino. La esfera indentadora de zafiro de 1,5 mm de diámetro se coloca entre la varilla de empuje y la muestra y se cierra todo el conjunto en el horno (Fig.3.7).

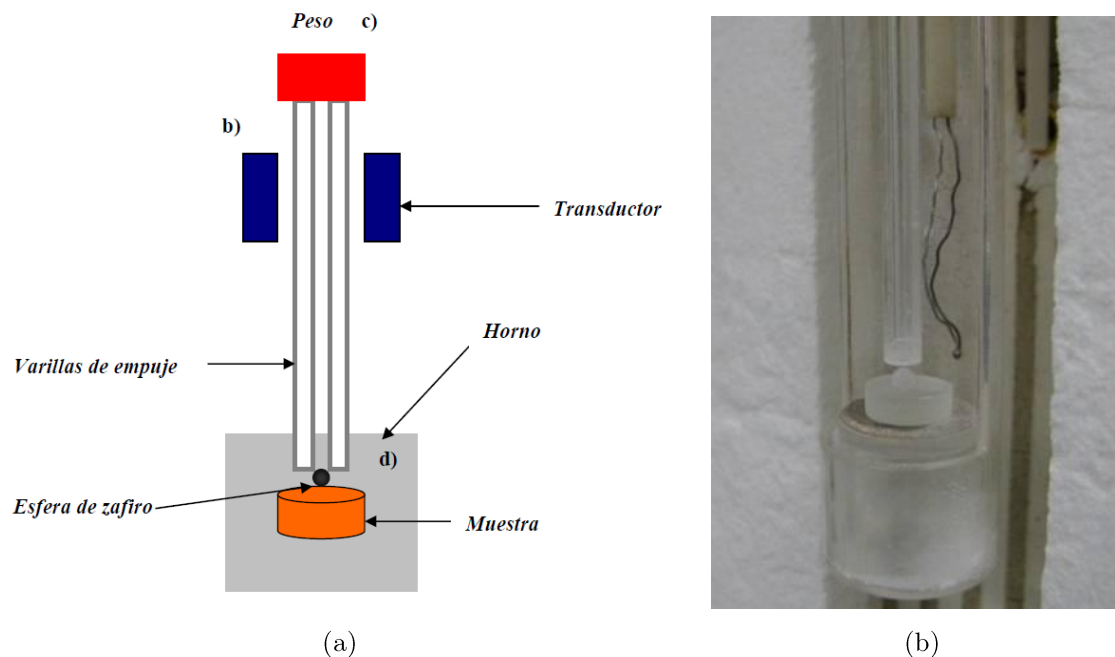


Figura 3.7: (a) Esquema del viscosímetro de indentación con esfera. (b) Fotografía del equipo utilizado.

El equipo recoge la indentación de la esfera en función del tiempo, obteniéndose gráficas como la de la Fig. 3.8. Al principio la carga todavía no está aplicada y los datos que se recogen son similares a los de un dilatómetro, es decir, la muestra se dilata empujando a la esfera indentadora hacia arriba en un movimiento en sentido contrario al de penetración (tramo I). Al alcanzar el valor de temperatura deseado se coloca una carga (pesas de 10 a 200 g) en la parte superior de la varilla de empuje, de manera que la esfera indentadora penetre en la muestra a lo largo de la medida. Tras un período de estabilización para la relajación estructural de la muestra (tramo II), la esfera indentadora comienza a penetrar en la muestra a una velocidad constante (tramo III), dada por la pendiente en este tramo.

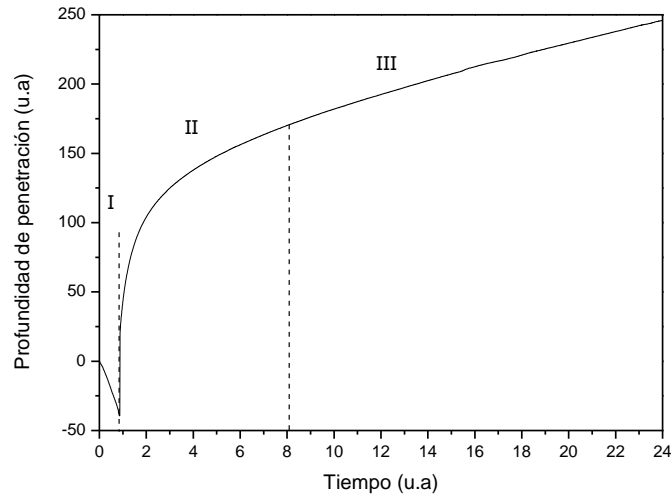


Figura 3.8: Profundidad de penetración en función del tiempo con un peso constante a una temperatura dada en un experimento de micro-indentación con esfera.

La varilla de empuje está conectada a un transductor que transforma el movimiento de bajada producido por la indentación en una señal eléctrica medible a través de un sistema de poleas.

La viscosidad se calcula de acuerdo a la Ec.3.3.

$$\eta = \frac{0,8172 \cdot F \cdot t}{\sqrt{r} \cdot \sqrt[3]{l}} \quad (3.3)$$

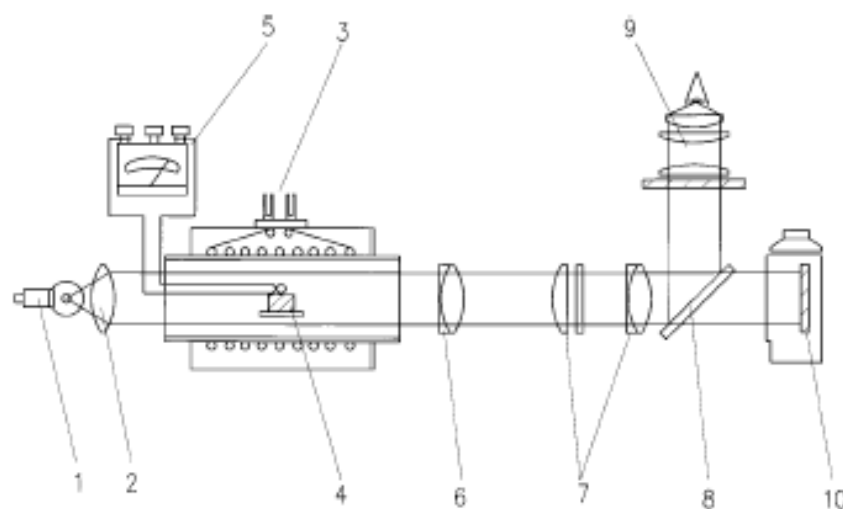
donde  $F$  es la fuerza ejercida por el peso ( $F = m \cdot g$ ) en Newton N,  $t$  es el tiempo en segundos s,  $r$  es el radio de la esfera indentadora en metros m,  $l$  es la profundidad de indentación en metros m. Por tanto, la viscosidad viene dada en Pa·s. El error de la medida es 0,1 en log  $\eta$  dPa·s.

Las medidas de indentación fueron realizadas en colaboración con el grupo del Prof. Deubener, de la Universidad Técnica de Clausthal (Alemania.) Se empleó un dilatómetro vertical Bähr VIS 404.

### 3.5. Microscopía de calefacción

Este equipo permite estudiar la cinética de sinterización de muestras en polvo compactadas, ya que permite la observación directa de los cambios en su forma y dimensiones en función de la temperatura dentro del horno.

El aparato consiste de cuatro unidades principales montadas sobre un banco óptico (Fig.3.9)



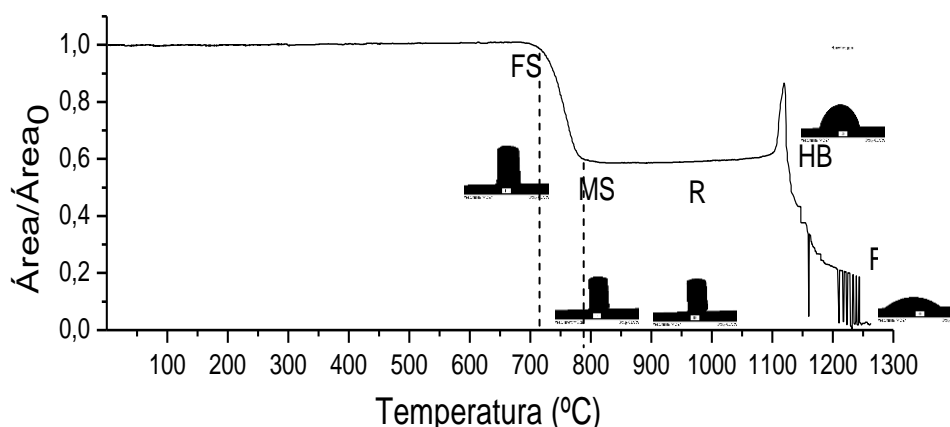
*Figura 3.9. Esquema de un microscopio de calefacción: 1) Fuente de luz, 2) lentes condensadoras, 3) horno eléctrico, 4) muestra y termopar, 5) controlador de temperatura, 6) objetivo, 7) ocular, 8) espejo que permite la observación visual y la grabación de imágenes, 9) ensamblado óptico para inspección visual, 10) sistema de grabación de imágenes (cámara fotográfica o videocámara).*

La fuente de luz es un filamento de bajo voltaje o una lámpara halógena. Las muestras se obtienen por prensado manual a partir de polvo y tienen forma cilíndrica (aproximadamente 3 mm de diámetro y 3 mm de altura) o cúbica (27 mm<sup>3</sup>) y se sitúan sobre una placa cerámica, generalmente alúmina. El microscopio proyecta la imagen de la muestra a través de una ventana de cuarzo sobre la grabadora de imágenes. El sistema de análisis de imágenes, computerizadas automáticamente, graba y analiza los cambios en la geometría de la muestra durante el calentamiento. El software calcula el cambio en altura, anchura y área en porcentaje con respecto a las dimensiones originales de la muestra, permitiendo el seguimiento de la densificación en función del tiempo y/o temperatura. El analizador de imágenes tiene en consideración la expansión

térmica del sustrato de alúmina a la vez que mide el cambio de altura de la muestra tomando la base del sustrato como referencia.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio de calefacción modelo EM201 con análisis de imagen y horno 1750/15 de la casa Leica.






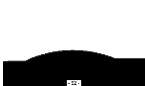
Pascual y col.[3,4] establecieron un método para la determinación de los valores fijos de viscosidad a partir de la variación del factor de forma de la muestra durante su calentamiento. La Fig. 3.10 muestra una curva típica de densificación de un vidrio en polvo y la forma que adoptan las probetas en los puntos característicos obtenidos por microscopía de calefacción, siendo  $\text{Área}_0$  el área inicial de la probeta y  $\text{Área}$  referido al área de la probeta a una temperatura determinada. La Tabla 3.1 muestra los valores fijos de viscosidad correspondientes al grado de densificación de la muestra a lo largo de la medida.



Figura

3.10. Curva de densificación y fluencia obtenida por microscopía de calefacción

Tabla 3.1: Puntos característicos de viscosidad de acuerdo a la ref. [3]

Inicio sinterización (FS)	Máxima sinterización (MS)	Deformación (R)	Esfera	Semiesfera (HB)	Fluencia (F)
$\eta = 9,1 \pm 0,2$ dPa.s	$\eta = 7,8 \pm 0,2$ dPa.s	$\eta = 6,3 \pm 0,1$ dPa.s	$\eta = 5,4 \pm 0,1$ dPa.s	$\eta = 4,1 \pm 0,1$ dPa.s	$\eta = 3,4 \pm 0,1$ dPa.s
					

### 3.6. Difracción de Rayos-X

El fundamento de la difracción de rayos-x es ya muy conocido y se resume a continuación. Al hacer pasar un haz de rayos X a través de una muestra sólida parte de este haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos -X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos ( al menos a corto alcance como es el caso de vidrios) y si se cumple la *ley de Bragg*,  $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ , que relaciona la longitud de onda de los rayos-X ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) y la distancia interatómica  $d$  con el ángulo de incidencia del haz difractado  $\theta$  (Fig. 3.11).

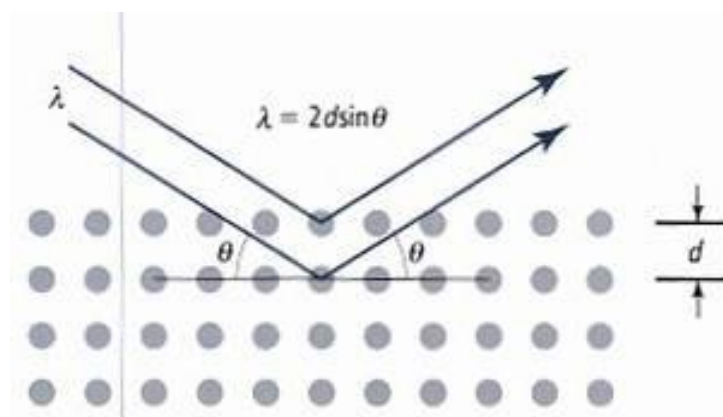


Figura 3.11: Esquema de la difracción de los rayos-X en los planos de un cristal y la Ley de Bragg.

Se han empleado varios difractómetros de Rayos-X: Difractómetro D-5000 Siemens Siemens (AG, München, Alemania), difractómetro X'Pert PRO Panalytical (PANalytical B.V) con un detector ultrarrápido X'Celerator, que consta de 123 canales, difractómetro X'Pert PRO Panalytical (PANalytical B.V) con un detector ultrarrápido X'Celerator y difractómetro Bruker TT con detector de ojo de lince (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany).

### 3.7. Difracción de neutrones

El principio de la técnica es similar al de la difracción de rayos-X. La característica más importante de este tipo de radiación es que los neutrones que presentan longitudes de onda próximos de  $1 \text{ \AA}$  poseen velocidades de  $4000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , aproximadamente. La fuente normalmente utilizada para producir neutrones con esas velocidades son los reactores nucleares. Los experimentos que se han

recogido en esta Tesis se llevaron a cabo en el difractómetro D1B del Instituto Laue-Langevain (ILL) de Grenoble (Francia), cuyo esquema se muestra en la Fig.3.12. A partir de la reacción de fisión nuclear de  $^{235}\text{U}$  con un neutrón se obtiene un flujo continuo de neutrones, que poseen energías del orden de MeV, por lo que es necesario hacerlos pasar por un moderador que reduzca esta energía a valores más manejables. El haz de neutrones que llega a la muestra tiene una longitud de onda de 2,52 Å. El difractómetro D1B del ILL cuenta con un monocromador de grafito y un detector de  $^3\text{He}$ .

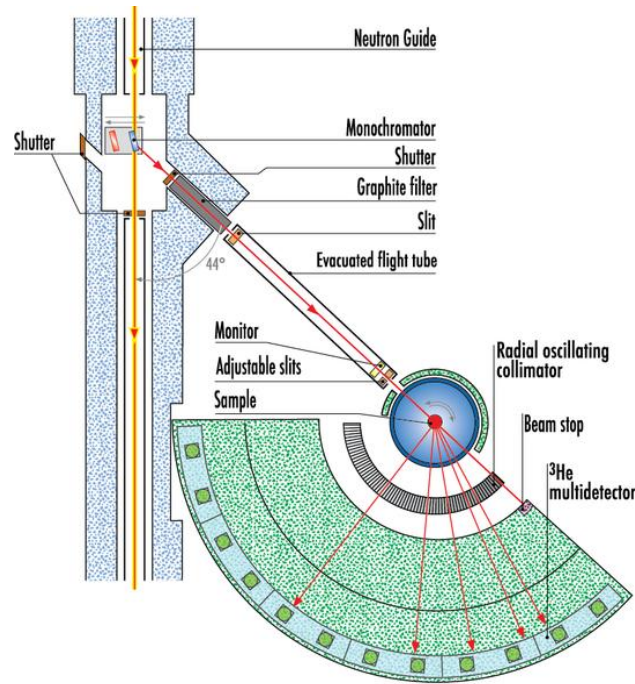


Figura 3.12: Esquema del difractómetro de neutrones D1B en el ILL.

La gran diferencia entre la radiación de rayos-X y la de neutrones es que el primero interacciona con los electrones de los átomos, mientras que los neutrones interaccionan directamente con los núcleos, y permite detectar con excelente precisión la posición de los átomos ligeros y la formación de fases cristalinas por muy pequeña que sea su cantidad. Los ángulos  $2\theta$  (°) a los que aparecen los picos de difracción en rayos-X y en neutrones se pueden convertir de una a otra radiación de acuerdo a:

$$\frac{\sin \theta_{RX}}{1,54} = \frac{\sin \theta_N}{2,52} \quad (3.4)$$



Donde  $\vartheta_{RX}$  y  $\vartheta_N$  son los ángulos correspondientes a los picos de difracción a partir de radiación de rayos-X y neutrones, respectivamente.

### 3.8. Densidad

La determinación de la densidad de vidrios y vitrocerámicos se realizó empleando el principio de Arquímedes. La muestra se sumerge en un recipiente de  $\sim 300$  mL relleno de agua por medio de un sistema que está acoplado a una balanza de precisión, marca METTLER PM 600, con una sensibilidad de 0,01 g, en la cual se registra el empuje sufrido por la muestra. La densidad aparente se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{P_1}{P_1 + E} \rho_{Hg} \quad (3.5)$$

donde  $P_1$  es el peso de la muestra en aire,  $\rho_{Hg}$  es la densidad del mercurio a la temperatura del ensayo y  $E$  es el empuje de la muestra sumergida en el mercurio.

### 3.9. Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión analizan los electrones no dispersados que atraviesan la muestra.

Se puede operar de tres maneras diferentes: (a) obtención de micrografías convencionales, (b) obtención de patrones de difracción, (c) información espectroscópica, como *EELS* (Electron Energy Loss Spectroscopy) y obtención de micrografías filtradas en energía (*EFTEM*, *Energy Filtering Transmission electron Microscopy*). En esta Tesis se han desarrollado estas tres aplicaciones de la técnica.

Las muestras para microscopía de alta resolución fueron preparadas por adelgazamiento mecánico siguiendo los pasos representados en la Fig.3.13. Las muestras así preparadas fueron recubiertas con carbón para evitar que se cargasen eléctricamente bajo el haz de electrones.

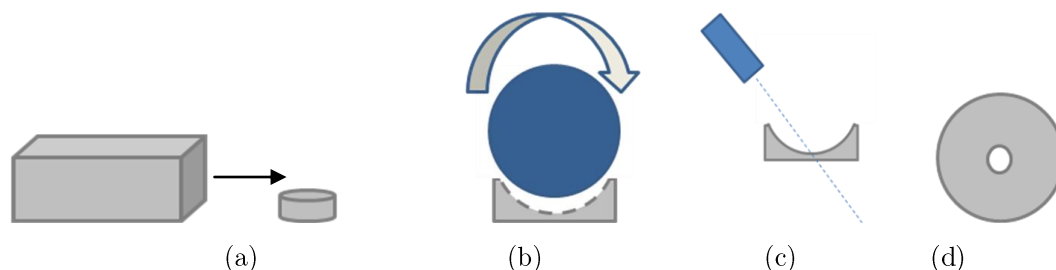


Figura 3.13: (a) Pulido mecánico, (b) Dimpling, (10-15  $\mu m$ ) (c) Bombardeo de iones  $Ar^+$  (2,5kV) y (d) Muestra Final.

El fundamento básico de un microscopio TEM es ya muy conocido y se resume de la siguiente manera. El cañón de electrones produce un haz de estas partículas, que es focalizado por un sistema de lentes magnéticas. El haz de electrones atraviesa la muestra y se dispersa en varios haces que llegan totalmente separados al plano focal posterior a la lente objetivo. Dichos haces vuelven a converger y forman la imagen ampliada en una pantalla fluorescente, que registra la imagen aumentada. Puede emplearse en modo imagen o en modo difracción. La alta resolución se debe a una mayor longitud de onda de los electrones, que viene dada por un mayor voltaje del microscopio.

Las imágenes TEM convencionales han sido obtenidas en un microscopio Hitachi H-8100 (Hitachi High Technologies Corp., Tokyo, Japan).

### 3.9.1. Espectroscopía de pérdida de energía del electrón (EELS) y microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía (EFTEM)

Una fracción de los electrones del haz interactúan con la muestra elásticamente, es decir, pierden una parte de su energía inicial al interactuar con determinados elementos de la muestra. Esta energía perdida es característica de cada elemento con el que interactúan, y representa el borde de ionización de éste, por lo que de su análisis se pueden obtener micrografías que representan mapas de concentración de un determinado elemento. Los electrones que han interactuado con la muestra son recogidos en un espectrómetro EELS situado en la base de la torre del microscopio (Fig.3.14a) [5-7]. El espectro EELS generado representa la intensidad de la energía perdida en función de la pérdida de energía al producirse la interacción inelástica,

característica de cada elemento. El espectro EELS se analiza de acuerdo a la técnica de las 3 ventanas (*Three Windows technique*) (Fig.3.14b). Se recogen 2 imágenes anteriores en energía al borde de ionización (*pre-edge 1 y pre-edge 2*) y una más justo después (*post-edge*), de manera que el fondo se calcula con las imágenes pre-edge 1 y pre-edge 2, y se sustrae de la imagen post-edge. El área bajo la señal es proporcional al número de átomos correspondientes a ese borde de ionización, según:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B}{I_B \cdot \sigma_A} \quad (3.6)$$

Donde N es el número de átomos por unidad de área del elemento A y B, I es la intensidad del borde de ionización de cada elemento y  $\sigma$  es su sección cruzada.

Para la generación de un mapa de concentración se debe incluir en el equipo anterior un sistema de filtrado de energía y una cámara CCD. Los electrones que provienen del espectrómetro EELS son recogidos en la abertura de selección de energía (*energy-selecting slit*), y sólo aquellos electrones con una determinada pérdida de energía característica del elemento que se quiera analizar atraviesan esta abertura. Una serie de lentes forman la imagen o el patrón de difracción que se recoge en la cámara CCD. El mapa de concentración se forma combinando esta imagen recogida con la Ec.3.6. La concentración del elemento del que se quiere estudiar su distribución se normaliza, de manera que las zonas con mayor concentración de dicho elemento aparecen de color blanco, que se va degradando a negro conforme disminuye su concentración.

Los espectros EELS han sido obtenidos en un microscopio Fei Titan, y las imágenes EFTEM correspondientes se han obtenido en un microscopio Zeiss EM 912 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany).

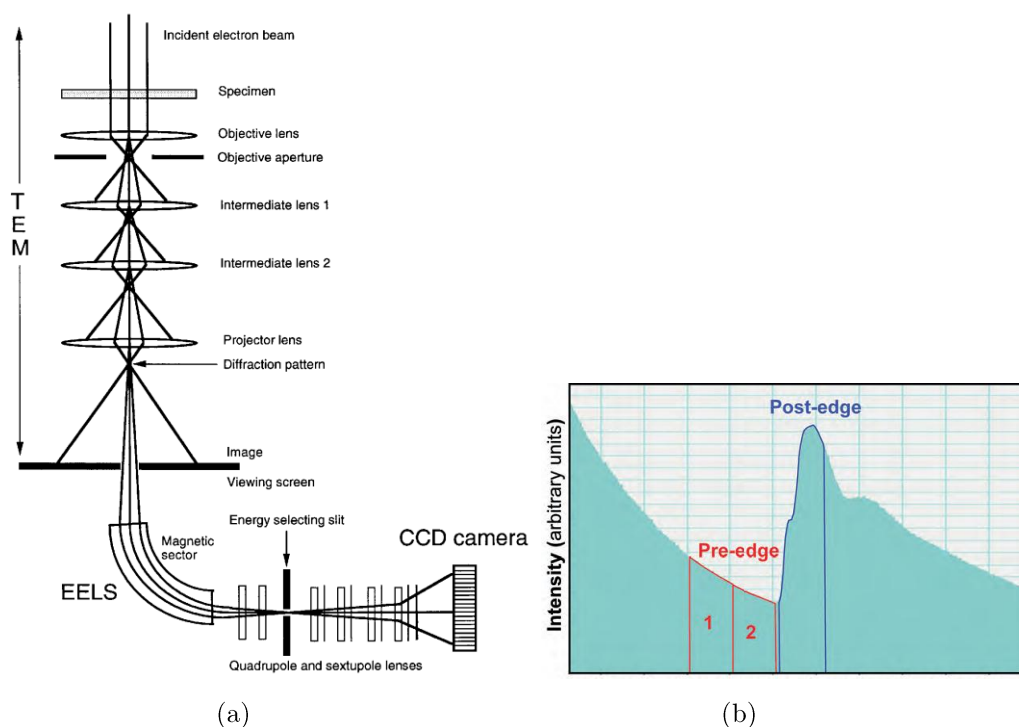


Figura 3.14: (a) Microscopio TEM con espectrómetros EELS y sistema de filtrado de energía para desarrollar imágenes EF-TEM [4]. (b) Ejemplo de espectro EELS del carbono en el que se marcan las tres ventanas para la sustracción del fondo [5].

### 3.9.2. Simulación de micrografías TEM

En el caso de imágenes EFTEM difíciles de interpretar es conveniente hacer uso de simulaciones [8].

En las imágenes EFTEM la señal medida está influenciada por las aberraciones del microscopio y por las modulaciones de la cámara CCD. Estos dos factores pueden describirse a partir de la función de transferencia inelástica (ITF) y de la función de modulación, respectivamente [9]. Si se aplica cada una de estas funciones a un modelo estructural de la muestra se puede obtener una señal EFTEM teórica. Es decir, es posible simular una señal EFTEM a partir de los parámetros estructurales de la fase cristalina que se quiere analizar (como son su grupo espacial, fórmula química por celda unidad, etc.), y los parámetros del microscopio (voltaje de aceleración, coeficiente de aberración esférica y cromática, valor del foco y dimensiones de la apertura de la lente objetivo). Los parámetros estructurales de la muestra que den la señal EFTEM que mejor se ajuste a la señal EFTEM experimental ayudan a la interpretación de las imágenes EFTEM.

Se ha utilizado el programa informático Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA.

Toda la caracterización por técnicas de TEM ha sido desarrollada en colaboración con el Dr. Höche, en el Instituto Leibniz para la Modificación de superficies (IOM) en Leipzig (Alemania).

### **3.10. Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía de electrones dispersados (EDX)**

Durante el choque del haz de electrones con la muestra (previamente metalizada) tienen lugar fenómenos elásticos e inelásticos. Los fenómenos inelásticos dan lugar a la emisión de electrones secundarios de baja intensidad (hasta 50 eV), que son captados por un detector de electrones secundarios y se emplean en la producción de la imagen superficial de la muestra.

Otra emisión importante que resulta de la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra, son los rayos X, con energía y longitud de onda característicos de los elementos que constituyen la muestra. Esta radiación es utilizada por una microsonda para obtener el microanálisis del material (EDX).

En esta tesis, se han empleado dos microscopios: SEM Hitachi S2600 con un detector X-max y FE-SEM Hitachi S-4700. Previamente a su estudio, las muestras se cubrieron con una capa de oro ( $<100 \text{ \AA}$ ) depositada en la superficie en vacío con un equipo EMScope, o con una capa de carbón, para evitar que la muestra se cargase electrostáticamente bajo el haz de electrones.

### **3.11. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

La técnica de resonancia magnética nuclear se basa en las interacciones entre el momento magnético nuclear de un determinado núcleo atómico con un campo magnético aplicado externamente.

Para que un núcleo sea activo en RMN ha de presentar un número cuántico de spin  $I$  distinto de cero, el cual lleva asociado un momento magnético nuclear  $\mu$  que viene dado por:

$$\mu = \gamma \cdot P = \gamma \cdot \hbar \cdot I \quad (3.7)$$

donde  $\gamma$  es la constante giromagnética característica del núcleo y  $P$  su momento angular.

En presencia de un campo magnético,  $H_0$ , se produce una interacción entre éste y  $\mu$ . Tomando la dirección de  $H_0$  como la dirección  $z$ , esta interacción se puede describir con el operador Hamiltoniano:

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (3.8)$$

Un núcleo tiene  $2I + 1$  estados de energía posibles. En ausencia de campo magnético estos niveles están degenerados, pero al aplicar un campo magnético  $H_0$ , los niveles se desdoblan (efecto Zeeman) y la distancia que los separa es proporcional al campo  $H_0$  según:

$$E = \gamma \hbar H_0 \quad (3.9)$$

Para que se produzca la transición a un nivel superior es necesario irradiar los núcleos con un campo electromagnético externo a su *frecuencia de Larmor*  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 \quad (3.10)$$

Se crea así una diferencia de poblaciones entre los dos niveles.  $H_0$  induce un campo magnético a los núcleos, es decir crea una magnetización  $M_0$  de los núcleos:

$$M_0 = \chi H_0 \quad (3.11)$$

Donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética.  $H_0$  hace precesionar  $\mu$  entorno a él, como muestra la Fig. 3.15a. Si se aplica un campo  $H_1$  perpendicular a  $H_0$  (Fig.15b), la orientación de la magnetización cambia y precesionará a un ángulo  $\vartheta = \gamma \cdot H_1 \cdot t_p$ . Si  $\vartheta = 90^\circ$ , se dice que hemos aplicado un pulso de  $\pi/2$  y la magnetización pasaría de estar en la dirección  $z$  a estar en la dirección  $x$  (Fig.3.15c). Después de  $t_p$  la magnetización tiende a volver al eje  $z$  en un proceso de *relajación*. De esta manera, una secuencia de pulsos de microsegundos de duración,  $t_p$ , (para evitar la saturación del sistema de espines) constituye la señal *RMN de onda pulsada* del núcleo que estamos tratando.

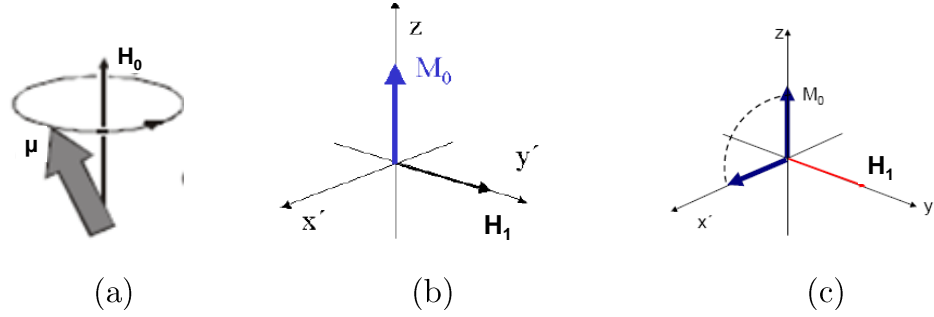


Figura 3.15: (a) Precesión del momento magnético nuclear  $\mu$  entorno al campo magnético externo  $H_0$ . (b) Magnetización  $M_0$  perpendicular a la dirección del campo magnético aplicado  $H_1$ . (c) Pulso de  $\pi/2$ .

En la práctica, se coloca la muestra en una bobina cuyo eje está perpendicular a la dirección del campo externo. En el equilibrio térmico habrá un exceso de momentos  $\mu$  en la dirección de  $H_0$ . La aplicación de un voltaje alterno a la bobina produce el campo magnético  $H_1$  perpendicular a  $H_0$ . Sometiendo a la muestra a pulsos de radiofrecuencia durante intervalos de tiempo controlados, llamados  $T_1$  y  $T_2$ ,  $M_0$  se aleja  $90^\circ$  o  $180^\circ$  del eje de alineación con  $H_0$ . El resultado final de la aplicación del pulso es generar una magnetización transversal que produce un flujo magnético variable a través de la bobina y una fuerza electromotriz inducida que constituye la señal de RMN. La bobina de detección sólo detecta las componentes  $x$ - $y$  de la magnetización, por lo que la señal decae exponencialmente a cero en este plano después de cada pulso debido a interacciones entre espines del mismo entorno. La señal recibida se conoce como FID (*Free Induction Decay*). Este decaimiento exponencial viene dado por  $M_{xy} = \exp(-t/T_2)$ , donde  $T_2$  es el tiempo de relajación espín-espín. Por otra parte, en el eje  $z$ , la magnetización intenta volver al equilibrio con el campo externo precesionando y subiendo alrededor del eje  $z$ , de acuerdo a  $M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$ , siendo  $T_1$  el tiempo de relajación espín-red, necesario para que el núcleo transfiera toda su energía a la red de espines y pueda volver a recibir la frecuencia de irradiación. Para asegurar este fenómeno, conviene esperar 5 veces  $T_1$  antes de volver a irradiar los núcleos. Estas repeticiones son las *acumulaciones*.

Las interacciones dipolares y cuadrupolares en estado sólido producen fuertes ensanchamientos de las líneas de resonancia, dificultando la interpretación de los espectros. Ambas interacciones son proporcionales a

$(3\cos^2\vartheta - 1)$ , por lo que se anulan para un ángulo de rotación de la muestra  $\vartheta = 54, 44^\circ$ , llamado *ángulo mágico*, y es el ángulo al que se llevan a cabo las medidas. (c) *Interacciones paramagnéticas* entre un núcleo y un electrón. La *anisotropía de desplazamiento químico* es la interacción del campo magnético  $H_0$  con el  $\mu_e$  de los electrones que rodean al núcleo. En función de la diferente distribución de electrones y enlaces químicos que rodean al núcleo, éste se verá sometido a un campo efectivo local diferente del aplicado  $H_{\text{eff}} = H_0 (1 - \sigma)$ , siendo  $\sigma$  la constante de apantallamiento, que da una idea de la perturbación que generan en el núcleo los campos locales, afectando a su frecuencia de resonancia y produciendo un desplazamiento químico, que expresado en ppm es:

$$\delta(ppm) = \frac{\nu - \nu_0}{\nu} \cdot 10^6 \quad (3.12)$$

Siendo  $\nu$  y  $\nu_0$  las frecuencias de resonancia del núcleo y de la referencia frente a la que se realiza el experimento, respectivamente. La Tabla 3.2 muestra algunas características de estos núcleos.

Tabla 3.2: Características de los núcleos medidos en esta Tesis.

Núcleo	Spin	Abundancia relativa	Sensibilidad absoluta
$^{19}\text{F}$	1/2	100	0,83
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	0,21
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	$9,25 \cdot 10^{-2}$

Se han utilizado diferentes espectrómetros de RMN: En colaboración con la Unidad de catálisis y Química del Estado Sólido, de la Universidad de Ciencias y Tecnología de Lille (Francia), se ha utilizado un espectrómetro RMN Bruker Avance 800 (18.8 T) para los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{23}\text{Na}$  y y espectrómetro Bruker ASX 400 para el  $^{19}\text{F}$ . También se ha utilizado, fuera de esta colaboración, un espectrómetro Bruker AV 400 WB para los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{23}\text{Na}$ , y  $^{19}\text{F}$ .



### 3.12. Espectroscopía Raman

Esta técnica se basa en la excitación de los modos vibracionales y rotacionales de los grupos de átomos enlazados entre sí y que forman la estructura del material.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, de energía mucho mayor que la existente entre dos niveles vibracionales o rotacionales de una molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesa, pero una fracción muy pequeña (del orden de 1 fotón de cada  $10^{11}$  incidentes) son dispersados, de ahí que sea necesario una radiación láser para que se dé este tipo de dispersión. Esta dispersión se llama dispersión Rayleigh cuando posee la misma energía que la radiación incidente, y por lo tanto, no da información estructural, y dispersión Raman, cuando tiene mayor o menor longitud de onda que la radiación incidente (dispersión Raman Stokes y anti-Stokes, respectivamente), en función de la frecuencia de la transición vibracional o rotacional y son detectados finalmente en una dirección paralela a la de la radiación incidente (Fig.3.16). La longitud de onda de excitación utilizada ha sido 633 nm. El espectro Raman representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda (desplazamiento Raman en  $\text{cm}^{-1}$ ) al que se produce.

Los espectros Raman se han realizado en el Instituto de Fotónica y Nanotecnología de Trento (Italia) en colaboración con el grupo del Prof. Ferrari. Se ha utilizado un equipo Horiba-Jobin-Yvon, LabRam Aramis con un laser de diodo, 46 cm de distancia focal, una red de 1200 planos/mm y un dispositivo CCD. El tamaño del haz es de  $1\text{ }\mu\text{m}^2$ , que pasa a través de un objetivo de 100 aumentos, de apertura numérica  $\text{NA} = 0,9$ . La resolución es de  $\sim 0,35\text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ .

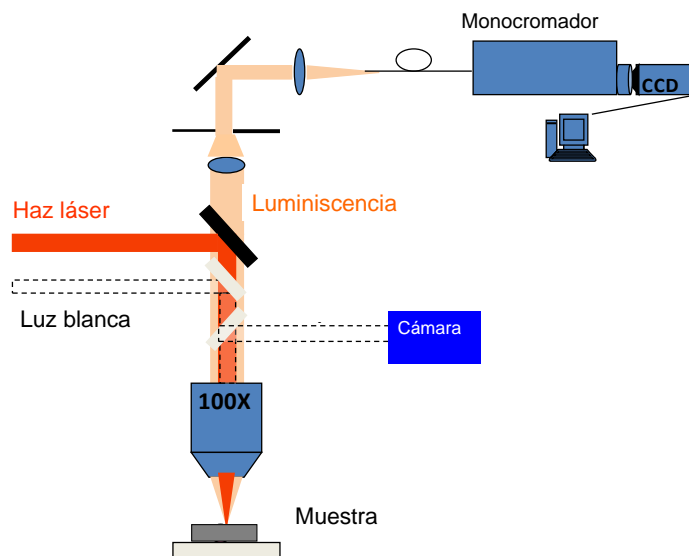


Figura 3.16: Esquema de un espectrómetro Raman.

### 3.13. Espectroscopía de absorción de rayos X

Cuando un haz de rayos-X de energía determinada interacciona con una muestra uno de los fenómenos que tiene lugar es la absorción de un fotón de rayos-X por un electrón de un nivel electrónico interno hasta un nivel más externo (Fig.3.17a) [10].

El parámetro que se mide es el coeficiente de absorción  $\mu$  en función de la energía del fotón incidente, de acuerdo a la ley de Lambert-Beer ( $I_t = I_0 \cdot e^{\mu(E) \cdot x}$ ). Los bordes de absorción, característicos de cada elemento, son aumentos importantes de  $\mu(E)$  y representan la energía necesaria para llevar a cabo la transición electrónica anterior y crear un fotoelectrón (Fig.3.17b). La energía de la radiación absorbida en los bordes de absorción corresponde a la energía de enlace de los electrones en las capas K, L o M ( $E_0$ ).

El fotoelectrón generado lleva asociada una onda, que interacciona con los átomos vecinos, produciendo interferencias constructivas y destructivas (Fig.3.18a), que se traducen en máximos y mínimos después del borde de absorción (Fig.3.18b.). Esto divide el espectro XAS en dos entornos de trabajo: XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) desde  $E_0 - 20$  a  $E_0 + 30$  eV y EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) a partir de  $E_0 + 30$  eV.

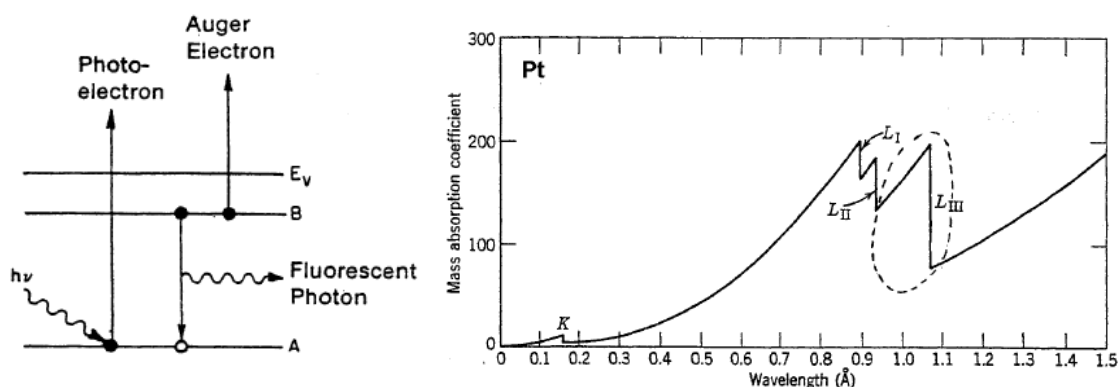


Figura 3.17: (a) Esquema del proceso de absorción de rayos-X. (b) Ejemplo de espectro de absorción de rayos-X, donde se muestra los bordes de absorción K,  $L_I$ ,  $L_{II}$  y  $L_{III}$ .

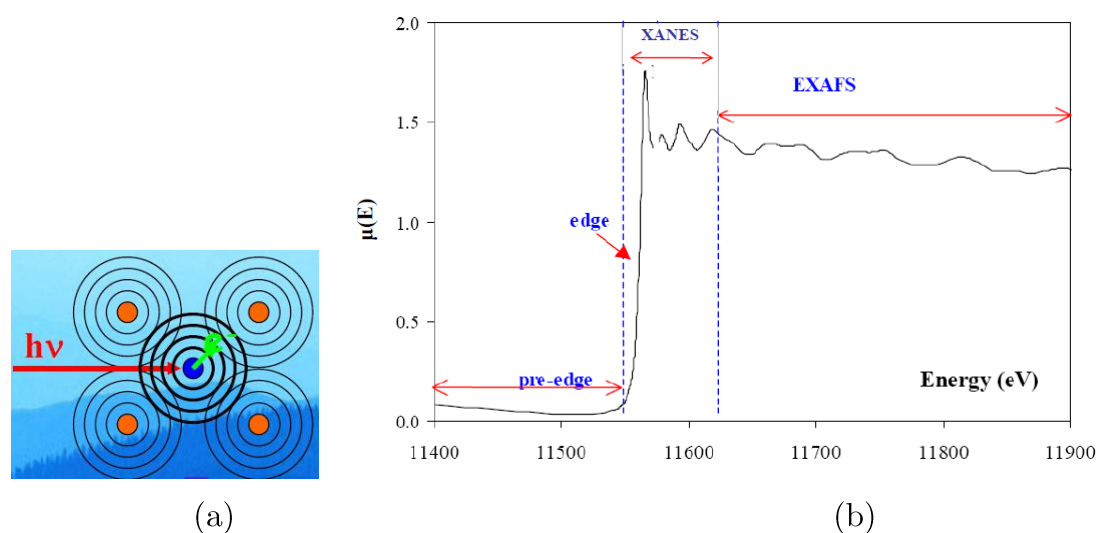


Figura 3.18: (a) Interferencias constructivas y destructivas de un átomo con sus vecinos. (b) Ejemplo de espectro de absorción de rayos-X, donde se muestran las diferentes zonas de trabajo.

La necesidad de una fuente de rayos-X muy intensa y sintonizable hace que sea necesario un sincrotrón, en el que se aceleran electrones en un anillo de circunferencia aproximada de 1 km. En esta Tesis se ha dispuesto de tiempo de medida en la línea española SpLine del ESRF (Grenoble, Francia). El esquema de la instalación se muestra en la Fig.3.19.

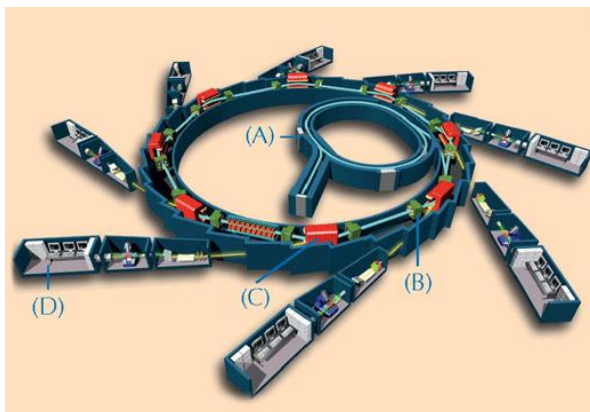


Figura 3.19: Esquema de un sincrotrón: (A) Anillo de aceleración, (B) Anillo de almacenamiento, (C) Campos magnéticos, (D) Estaciones experimentales.

La producción de haces de rayos X en un sincrotrón de electrones comienza cuando (A), son acelerados a muy alta energía (seis mil millones de electrón-voltio, 6 GeV, en el ESRF) antes de ser inyectados en un anillo de almacenamiento (B) donde circulan en el vacío, casi a la velocidad de la luz. Los fuertes campos magnéticos (C) hacen que los electrones cambien de dirección, lo que resulta en la emisión de haces de rayos X, que se dirigen hacia las estaciones experimentales (D) que rodean el anillo de almacenamiento.

### 3.14. Espectroscopía de absorción ultravioleta UV/visible

Esta espectroscopía se basa en el estudio de las transiciones entre el nivel electrónico fundamental de un elemento a otro de mayor energía, producidas por la absorción de radiación UV/Visible de energía igual a la separación entre esos dos niveles.

La absorción de radiación está regida por la ley de Lambert-Beer (Ec.3.13). Cuando la muestra se ilumina con radiación UV o visible absorbe parte de esta radiación y transmite el resto.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d = -\log T = I/I_0 \quad (3.13)$$

Donde  $A$  es la absorbancia a una determinada longitud de onda,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción molar (específico de la sustancia en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $c$  es la concentración,  $d$  es el paso óptico en cm,  $T$  es la transmitancia,  $I$  es la intensidad de luz transmitida y  $I_0$  es la intensidad de luz incidente.

El espectro de absorción representa la absorbancia en función de la longitud de onda. La Fig.3.20 muestra un esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro UV/Visible. La fuente de luz ultravioleta es una lámpara de deuterio, que emite desde 190 hasta 315 nm, mientras que la luz visible es proporcionada por una lámpara de tungsteno. El haz proveniente de la lámpara correspondiente entra al monocromador por la rendija de entrada para ser dispersado por una red de difracción y llegar a la rendija de salida en un haz monocromático. Un divisor de haz envía el haz a la muestra y a la referencia. Finalmente, un sistema de detectores convierte la señal óptica en eléctrica. Se ha utilizado un espectrofotómetro Lambda 950 Perkin Elmer.

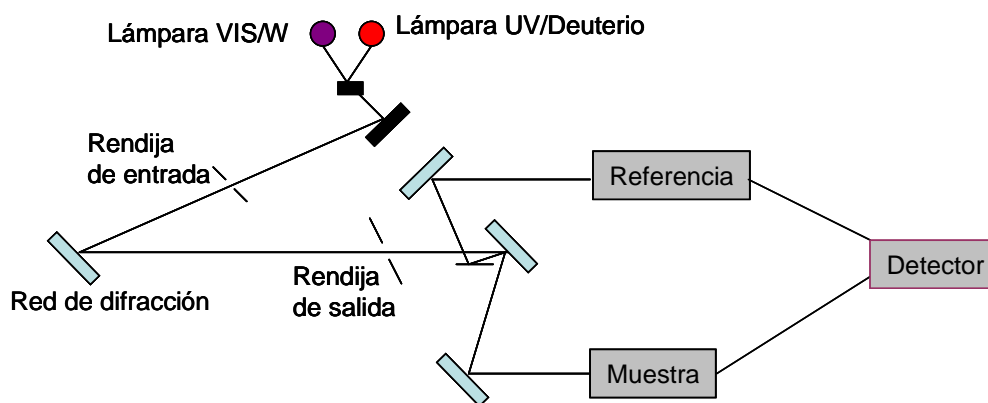


Figura 3.20: Esquema óptico del espectrofotómetro UV/Vis.

### 3.15. Espectroscopía de emisión óptica

Se produce emisión cuando un elemento absorbe energía y espontáneamente emite radiación. Si la emisión se produce en el espectro visible se llama luminiscencia. Si la emisión tiene lugar dentro de  $10^{-8}$  segundos después de la excitación, la luminiscencia se llama fluorescencia y si la emisión dura más de  $10^{-8}$  segundos se denomina fosforescencia.

Se hace incidir una radiación de una determinada longitud de onda sobre la muestra. Los electrones de los átomos de la muestra son excitados desde su nivel fundamental a los correspondientes estados excitados, dependiendo de la energía de excitación. Al cabo de un tiempo, estos electrones se desexcitarán,

perdiendo energía, y por lo tanto, pasando a niveles de energía inferior, cediendo este exceso de energía en forma de una emisión radiativa, que es estudiada.

Las medidas de emisión a 790 y 980 nm de excitación se han llevado a cabo en un banco óptico (Fig.3.21). El esquema de medida es muy similar para las dos longitudes de onda de excitación. El banco óptico consta principalmente de: (1) la fuente de luz láser: láser de Ti:zafiro bombeado con un láser de Ar o con un láser de Nd:YVO4 para excitar a 790 nm en continuo y pulsado respectivamente, un LED para excitar a 980 nm, un láser de Ar para excitar a 476 nm, un láser de diodo para excitar a 395 nm y una lámpara de Xe para excitar a 378 nm; (2) monocromador a la salida del láser para seleccionar exactamente la longitud de onda de excitación, ya que la banda de emisión del láser puede presentar unas decenas de nm de anchura; (3) conjunto de prismas, lentes y objetivos, que coliman y focalizan el haz del láser que incide en la muestra, así como para focalizar la luz emitida por la muestra que entra al detector. También se utilizan diferentes espejos para poder cambiar la dirección del haz, de acuerdo al espacio disponible; (4) detector, el cual está formado por un monocromador y un fotomultiplicador, que amplifican la señal óptica recibida y la transforman en una señal eléctrica; (5) ordenador para el procesamiento de datos.

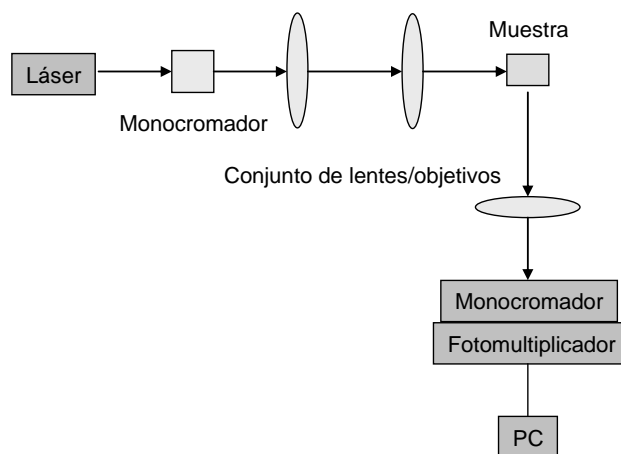


Figura 3.21: Esquema básico de un banco óptico para medir espectros de emisión

Las medidas de emisión a 488 nm de excitación se han realizado con un láser de Argón en un equipo muy similar al utilizado para las medidas Raman

(ver Fig. 3.11), con la única diferencia de que se cambia la longitud de onda de excitación y el intervalo de longitudes de onda de emisión.

### 3.15.1. Decaimiento de la luminiscencia

Cuando el elemento a estudiar ha sido excitado, la población del nivel excitado  $N$  decrece según:

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma N \quad (3.14)$$

Donde  $\gamma$  es la probabilidad de la transición correspondiente. Integrando:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\gamma \int_{t_0}^t dt \quad (3.15)$$

donde  $N_0$  es la población del nivel excitado en el instante inicial  $t_0$ . Se llega entonces a:

$$N = N_0 \cdot \exp(-\gamma t) \quad (3.16)$$

Es decir, la población del nivel excitado varía exponencialmente con el tiempo transcurrido desde la excitación. Como la intensidad de la luminiscencia es proporcional a la población del nivel excitado, se estudia la evolución temporal de la emisión de luz, después de la excitación a una determinada longitud de onda, de acuerdo a la Ec.3.17.

$$I = I_0 \cdot \exp(-t / \tau) \quad (3.17)$$

Donde  $I$  es la intensidad de la luminiscencia medida,  $I_0$  la intensidad a  $t = 0$  y  $\tau$  es el denominado tiempo de vida, que representa el tiempo al cual la intensidad de la emisión del nivel excitado ha disminuido un factor  $e$ .

La excitación de la muestra se lleva acabo mediante pulsos periódicos que se repiten con un tiempo entre pulsos superior al tiempo de decaimiento de la población del nivel excitado. De esa forma, cuando un nuevo pulso llega a la muestra todos los electrones que habían sido excitados ya han vuelto al nivel de partida. Se obtienen curvas como la de la Fig.3.22a.

Para las medidas de tiempo de vida media, el dispositivo experimental es similar al utilizado en las medidas de emisión, con la adicción de algunos elementos (Fig.3.22b). Si el láser es continuo en lugar de pulsado o pulsado pero su frecuencia de pulso es mayor que el tiempo de decaimiento, es necesario el uso de un *chopper* que deje pasar el haz del láser y lo bloquee periódicamente, de manera que de tiempo suficiente a obtener la curva de decaimiento completa. La frecuencia a la que gira el chopper se elige en función del orden del tiempo de vida medio. Adicionalmente, se coloca un osciloscopio y un detector a la salida del fotomultiplicador. El osciloscopio procesa la señal eléctrica del fotomultiplicador en función del tiempo. El detector introducido envía una señal al osciloscopio a través del *trigger*, que monitoriza el pulso del láser, sincronizándolo con la señal emitida, de esta manera elimina la señal que viene del láser y reduce así el ruido.

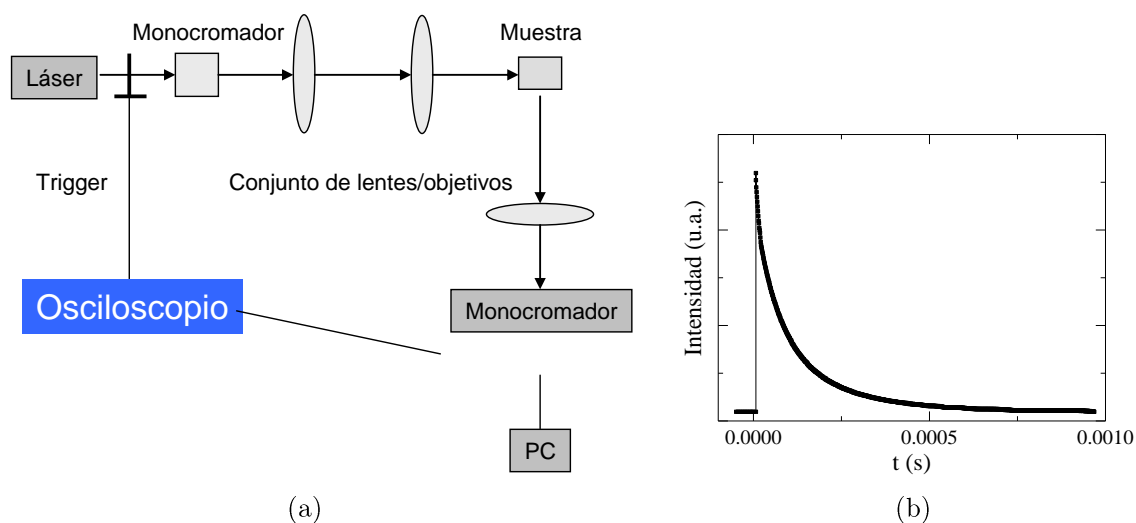


Figura 3.22: (a) Ejemplo de curva de decaimiento de la luminiscencia (b) Esquema de dispositivo experimental para la medida del tiempo de decaimiento de la luminiscencia.

La caracterización óptica a partir de las medidas de emisión, luminiscencia y decaimiento de la luminiscencia ha sido desarrollada en colaboración con el Departamento de Física de Materiales de la UAM en el grupo de la Prof. Bausá, con el Instituto de Fotónica y Nanotecnología de Trento (Italia) en el grupo del Prof. Ferrari y con el Instituto de Física Aplicada Nello Carrara de Florencia (IFAC-CNR) (Italia).



### 3.16. Método de Intercambio iónico para la obtención de guías de onda

Para la fabricación de un material en el que la luz quede confinada en su interior es necesario crear un perfil de índices de refracción, de tal forma que la luz transcurrirá por las zonas de mayor índice de refracción [11].

El método más usado para modificar el índice de refracción en un material, creando zonas donde la luz queda confinada es el intercambio iónico [12]. Se ha llevado a cabo el intercambio iónico en un baño de sales fundidas. Se ha elegido el ión  $\text{Ag}^+$  para sustituir al  $\text{Na}^+$  presente en el vidrio/vitrocerámico, ya que la polarizabilidad  $\alpha$  del ión  $\text{Ag}^+$  es menor que la del ión  $\text{Na}^+$ , lo que hace aumentar el índice de refracción  $n$ , según:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3.18)$$

Donde  $N$  es el número de Avogrado. El cambio en índice de refracción,  $\Delta n$  viene dado por dos factores. (1) Polarizabilidad iónica ( $\alpha^{\text{Ag}^+} = 2,40 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $\alpha^{\text{Na}^+} = 0,43 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ) y (2) radio iónico ( $r^{\text{Ag}^+} = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $r^{\text{Na}^+} = 0,95 \text{ \AA}$ ). El ión  $\text{Ag}^+$  puede llegar a aumentar el índice de refracción hasta 0,13 unidades y su principal inconveniente es que en cantidades altas es muy susceptible de ser reducido a su forma metálica  $\text{Ag}^0$ , lo que puede aumentar la atenuación de la intensidad de luz a lo largo de la guía.

La Fig. 3.23 muestra el procedimiento experimental. La temperatura a la que se lleva a cabo el intercambio iónico varía en función del baño de sales fundidas y del material de la guía. Cuando la disolución está completamente fundida (puede llegar a tardar 3 h) se introduce la muestra, de forma rectangular de entre 2 y 3 cm de largo y pulida, enrollada en un hilo metálico, de manera que quede suspendida en la disolución.

Durante este tratamiento los iones  $\text{Ag}^+$  de la disolución sustituyen a los iones  $\text{Na}^+$  de la muestra, movidos por un gradiente de potencial químico. Una vez en el vidrio, los iones  $\text{Ag}^+$  están sometidos a un proceso de difusión. Cuando ha transcurrido el tiempo de intercambio, específico para cada muestra, se saca

la muestra del horno, se limpia con agua desionizada y se procede a cuantificar los modos ópticos creados.

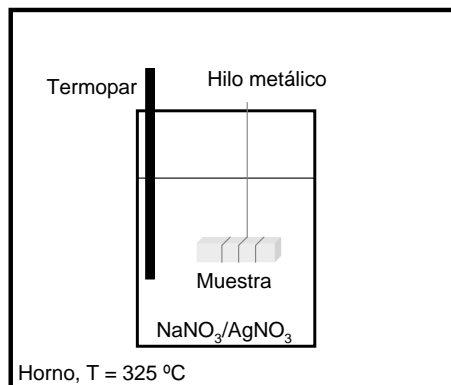


Figura 3.23: Esquema del dispositivo experimental del intercambio iónico en baño de sales fundidas.

Las guías de onda han sido obtenidas en el Instituto de Física Aplicada Nello Carrara de Florencia (IFAC-CNR) (Italia).

### 3.17. Caracterización de guías de onda: método del acoplamiento con prisma (*Prism coupling technique*) para la medida del índice de refracción

Una vez obtenidas las guías de onda, el siguiente paso es cuantificar el número de modos ópticos (trayectorias que sigue la luz) que tienen a diferentes longitudes de onda, desde el visible (para aplicaciones up-conversion) hasta el infrarrojo (para funcionar como amplificadores en la tercera ventana del espectro).

Para esta tarea se ha utilizado un equipo semi-automático fabricado en el mismo centro IFAC-CNR de Florencia, llamado COMPASSO [13], y que está basado en la espectroscopía m-line [14] y en el método de acoplamiento con prisma [15]. La precisión de este instrumento es entre  $1-5 \cdot 10^{-4}$  para el índice de refracción.

El principio de esta técnica se muestra esquemáticamente en la Fig.3.24a. El prisma se sitúa sobre la muestra (generalmente una guía de onda) separado por un pequeño espacio. El COMPASSO consta de 4 diodos láser que emiten a 635, 980, 1300 y 1550 nm, respectivamente. El haz de luz procedente de uno de los diodos incide en el prisma con un ángulo  $\vartheta$  y llega a la base del prisma

formando un ángulo  $\varphi$  con la normal. Este ángulo  $\varphi$  determina la velocidad de la fase del haz incidente en el prisma y en el espacio entre el prisma y la muestra de acuerdo a la ecuación:

$$v_i = \frac{c}{n_p \sin \varphi} \quad (3.19)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, y  $n_p$  es el índice de refracción del prisma.

El acoplamiento efectivo del haz en la guía de onda ocurre sólo cuando el ángulo  $\varphi$  es tal que la velocidad de la fase del haz incidente  $v_i$  es igual a la velocidad de la fase de un modo óptico de la guía de onda  $v_m$ , siendo ésta:

$$v_m = \frac{c}{N_m} \quad (3.20)$$

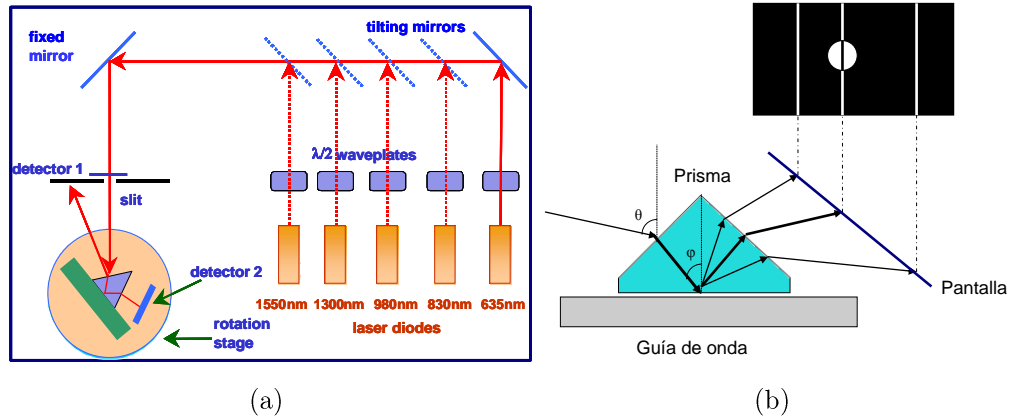


Figura 3.24. (a) Esquema del COMPASSO. (b) Esquema del método de acoplamiento con prisma y espectroscopía m-line.

Donde  $N_m$  es el índice de refracción efectivo que caracteriza a cada modo.

Cuando esta condición se cumple, el haz de luz se transfiere del prisma a la guía y de ésta de nuevo al prisma. Por tanto, variando el ángulo de incidencia del haz  $\vartheta$  se pueden distinguir los modos ópticos que presenta la guía. Si se coloca una pantalla que recoja los haces de luz correspondientes a los modos de la guía se observa lo que muestra la Fig.3.24b: Una serie de líneas brillantes con un punto en una de ellas. Este punto corresponde a la línea de reflexión total en

el prisma. La línea negra dentro de este punto representa la pérdida de energía por la dispersión (*scattering*). Las demás líneas se llaman *líneas m* (de aquí el nombre de espectroscopía *m-line*) y cada una de ellas corresponde a un modo. Como cada modo se propaga con una diferente velocidad de fase, éstos están caracterizados por un índice de refracción. Aumentando el acoplamiento (disminuyendo la distancia entre el prisma y la guía) las *líneas m* se ven más brillantes.

Esta operación se realiza a las diferentes longitudes de onda seleccionando cada vez uno de los diodos láser, desde 635 nm hasta 1550 nm, de manera que se pueden cuantificar cuántos modos hay en cada una de estas longitudes de onda.

El detector del *COMPASSO* recoge la intensidad de luz y un transductor la convierte en una señal eléctrica. El equipo proporciona unos gráficos como los de la Fig.3.25, en los que el índice de refracción corresponde a un hombro de la curva (Fig.3.25a). Cuando tiene lugar un acoplamiento efectivo por la presencia de un modo, la intensidad de luz que llega al detector disminuye, y eso se representa como un mínimo en la señal eléctrica obtenida, por lo que los modos ópticos se identifican como picos (Fig.3.25b).

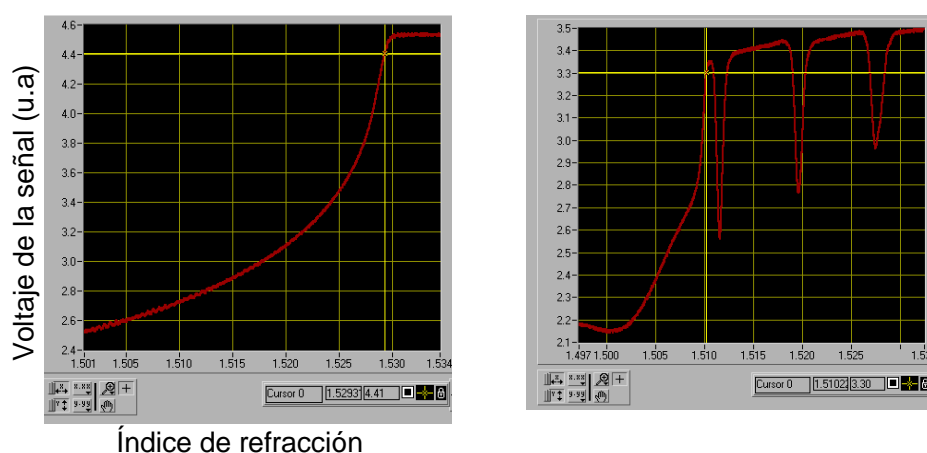


Figura 3.25: Ejemplos de curva obtenida en el *COMPASSO* en el que se indica el índice de refracción del material original (sin intercambio iónico) (a) y los modos ópticos de una guía de onda (b).

De esta manera, por un lado se ha obtenido el índice de refracción de vidrios y vitrocerámicos dopados, y por otro lado se ha obtenido el número de

modos a diferentes longitudes de onda de las guías de onda obtenidas a partir de la técnica del intercambio iónico de los vidrios y vitrocerámicos dopados anteriores y el perfil de modos en el interior de la guía.

### 3.18. Método de la luz dispersada (*scattered light measurement method*) para la medida de la atenuación de la intensidad de luz a lo largo de la guía

La pérdida de intensidad de luz durante la propagación a lo largo de la guía es uno de los factores que limitan la calidad de una guía de onda. La dependencia de la intensidad de la luz dispersada con la distancia de propagación viene dada por:

$$P = P_1 \cdot e^{-\alpha x} \quad (3.21)$$

Donde  $x$  es la distancia recorrida por la luz a lo largo de la guía,  $P_0$  es la potencia introducida en la guía para  $x = 0$ , y  $\alpha$  es el coeficiente de atenuación en dB/cm, que viene dado por:

$$\alpha = \frac{10 \cdot \log(P_0 / P_1)}{x} \quad (3.22)$$

La Fig.3.26 muestra el esquema de medida mediante el método de la luz dispersada. La fuente de luz empleada ha sido un láser de He/Ne a 635 nm. El haz incidente se acopla al interior de la guía con un prisma (técnica de acoplamiento con prisma), de manera que se mide la luz dispersada a lo largo de la guía, basándose en que ésta es proporcional a la luz en el interior de la guía. La muestra debe de ser de mínimo 2 cm de largo y está colocada en un soporte con micrómetros que permiten moverla en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . El ángulo de incidencia del haz del láser se puede variar automáticamente.

Con la ayuda de una pantalla similar al esquema de la Fig.3.24b se localiza el modo fundamental ( $n_{\text{fund}}$ ), el cual se distingue por la aparición en la pantalla del punto brillante dividido en dos mitades por una línea negra. Se busca una posición de mínima dispersión, de manera que en la guía sólo se vea la línea de luz atravesándola. Para la medida de la atenuación nos alejamos ligeramente del

$n_{\text{fund}}$  (moviendo la muestra de nuevo con micrómetros) ya que si se mide justo en el  $n_{\text{fund}}$  la mayor parte de la luz estará guiada.

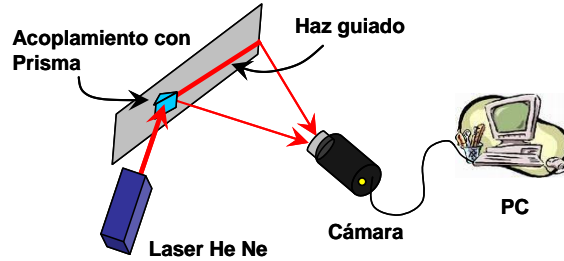


Figura 3.26: Esquema del dispositivo experimental para la medida de la atenuación de la intensidad a lo largo de una guía.

La luz dispersada se recoge con una cámara CCD, que permite enfocar en la superficie de la guía. Se obtienen unas imágenes como las de la Fig.3.27a. El programa proporciona gráficas como la que se muestra en la Fig.3.27b. La pendiente de la recta que ajusta los datos experimentales corresponde al coeficiente de atenuación  $\alpha$ .

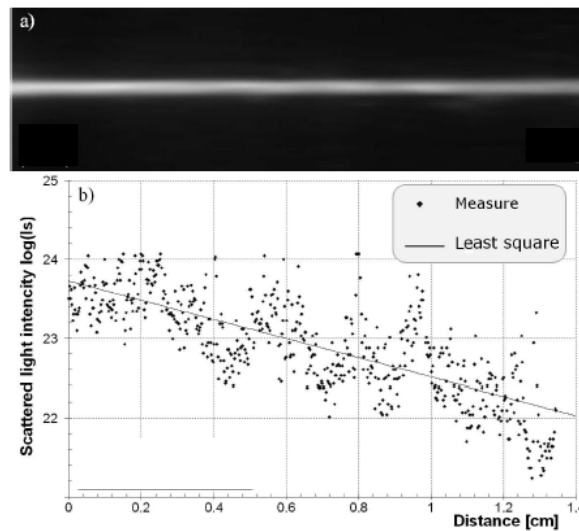


Figura 3.27.: (a) Ejemplo de imagen detectada por una cámara CCD de la luz dispersada a lo largo de la guía. (b) Dependencia logarítmica de la intensidad de luz dispersada con la distancia [16].

### 3.19. Referencias

- 
1. E.D Zanutto, A.R Magliore Jr.: “Flujo viscoso de vidrios: Técnicas experimentales para el intervalo de alta temperaturas”, *Cerámica y Cristal*, 1995, 116, 18-23.
  - 2 I. Avramov: “Viscosity in disordered media”, *J. Non-Cryst.Solid.*,2005, 351, 3163–3173.
  3. M.J Pascual, L. Pascual, A. Duran: “Determination of the viscosit y-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy”, *Phys. Chem. Glasses*, 2001,42, 61-66.
  - 4 M.J. Pascual, M.O. Prado, A.Durán. “A new method for determining fixed viscosity points of glasses”, *Phys.Chem.Glasses* 46, 5, 512-520, 2005.
  5. P.J. Thomas, P.A. Midgleyz: “An introduction to energy-filtered transmission electron microscopy”, *Topics in Catalysis*, 2002, 21, 109-138.
  6. Z. L. Wang, D. van Heerden, D. Josell, A. J. Shapiro: “Energy-Filtered High-Resolution Electron Microscopy for Quantitative Solid State Structure Determination”, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 1997, 102.
  7. S.Subramanian, G. Clark, K. Ly, T.Chrasteky: “Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy (EFTEM) of Semiconductor Devices”, *EDFAS*, 2011, 13, 20-28.
  8. M.P. Oxley, S.J. Pennycook: “Image simulation for electron energy loss spectroscopy”, *Micron.*,2008, 39, 676–684.
  - 9 Kohl, H.; Rose, H. *AdV. Electron. Electron Phys.* 1985, 65, 173–227.
  10. J. Yano, V.K. Yachandra: “X-Ray absorption spectroscopy”, *Photosynth.Res.*, 2009, 102, 241-254.
  11. S. Honkanen, B.R. West, S. Yliniemi, P. Madasamy, M. Morrell, J. Auxier, A. Schülzgen, N. Peyghambarian, J. Carriere, J. Frantz, R. Kostuk, J. Castro, D. Geraghty: “Recent advances in ion exchanged glass waveguides and devices” *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2006, 47, 2, 110–120.

12. R.V Ramaswamy, R. Srivastava: “Ion-exchanged glass waveguides: a review”, *J.Lightwave Technol.*, 1988, 6, 6.
13. S. Berneschi, I. Cacciari, G. Nunzi Conti, S. Pelli, G.C. Righini, I. Bányász, N.Q. Khanh,  
T. Lohner, P. Petrik, Z. Zolnai, M. Bettinelli, A. Speghini, L. Mescia, F. Prudeniano: “Annealing effect on optical barrier in ion-implanted tellurite glass Waveguides”, *Proc. of SPIE Vol. 7218* 721807-1.
14. P.K Tien, R. Ulrich: “Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides”, *J. Opt. Soc.Amer.*, 1970, 60, 1325-1337.
15. K.Chiang, S.Cheng, Q.Liu: “Characterization of Ultrathin Dielectric Films with the Prism-Coupler Method”, *J. Lightwave Tech.*, 2007, 25, 1206-1212.
16. K. Gut, D. Nabaglo: “Measurements of the Attenuation by Means of the Scattered Light of lanar Waveguide Structure, Basing on the Polymer SU8 on a Substrate of Sodium–Calcium Glass”, *optical and Acoustical Methods in Science and Technology*, 2009, 116, 3, 307-311.



## Capítulo 4

---

### Procedimiento Experimental



## Capítulo 4: Procedimiento experimental

En este apartado se desarrollará la metodología que se ha seguido para la obtención de los vidrios y vitrocerámicos, y para su caracterización térmica, estructural y óptica.

### 4.1. Diseño de las composiciones

Como ya se mencionó en la Introducción de esta Tesis, el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$  ha sido ampliamente estudiado especialmente para el desarrollo de matrices en materiales ópticamente activos, ya que los vidrios de este sistema pueden actuar como precursores de vitrocerámicos en los que cristalizan fases de fluoruro de tamaño nanométrico [1-3]. Es muy relevante el trabajo de Sroda y col.[4] sobre el estudio de la nanocristalización de  $\text{LaF}_3$  en este sistema. De este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones: (1) El aumento de la relación modificadores/formadores,  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ , facilita la cristalización de  $\text{LaF}_3$ , ya que esta relación corresponde a la saturación de los oxígenos por los principales cationes modificadores de red, dejando los iones  $\text{La}^{3+}$  libres para enlazarse con los iones  $\text{F}^-$ , (2) Para la cristalización de  $\text{LaF}_3$  es indispensable la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De acuerdo a la ecuación de compensación de carga  $(\text{Na}^+[\text{Al}^{3+}\text{O}_4])^{4-} \leftrightarrow [\text{Si}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$  un descenso en la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dificulta la cristalización de  $\text{LaF}_3$ , de ahí la importancia de la relación  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3) Por último, la relación  $\text{LaF}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  representa la capacidad de los cationes  $\text{La}^{3+}$  para compensar los tetraedros de  $[\text{AlO}_4]$  no saturados por el resto de cationes modificadores de red,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . El enlace  $\text{Al-O-La}$  es mucho más débil que la unión  $\text{Al-O-Na}$ , por lo que se facilita la separación del  $\text{La}^{3+}$  para formar  $\text{LaF}_3$ . De este modo, Sroda aporta un punto de partida en el diseño de nuevas composiciones que den lugar a la cristalización de fases de fluoruro, como el  $\text{LaF}_3$ .

A partir además de los resultados que se obtuvieron en el marco del proyecto europeo INTERCONY sobre la cristalización de  $\text{LaF}_3$  en el vidrio

40Si12La [5] mencionado en la Introducción (Fig.1.6), para el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral se formularon nuevas composiciones con mayor contenido en sílice, con el objeto de aumentar la resistencia mecánica y química de los materiales. Otro factor que se ha tenido muy en cuenta a la hora de diseñar las composiciones es la cantidad de flúor empleada, ya que en proporciones elevadas produce la opacificación del vidrio, haciéndolo inservible para las aplicaciones ópticas. Las composiciones diseñadas aparecen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Composiciones teóricas y relaciones molares de los vidrios estudiados

	55Si10La		70Si7La		70Si7LaK		40Si10Y	
Componentes	% Mol teórico	% Peso teórico	% Mol teórico	% Peso teórico	% Mol teórico	% Peso teórico	% Mol teórico	% Peso teórico
SiO <sub>2</sub>	55	40,11	70	56,00	70	53,94	40	30,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	24,80	7	9,50	7	9,15	25	32,60
Na <sub>2</sub> O	15	11,30	8	7,00	-	-	18	14,26
K <sub>2</sub> O	-	-	8	10,00	16	19,32	-	-
LaF <sub>3</sub>	10	23,80	7	18,00	7	17,58	-	-
NaF	-	-	-	-	-	-	7	3,76
YF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	10	18,65
(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/ (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,20		0,21		0,21		0,27	
(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75		2,28		2,28		0,72	
La(Y)F <sub>3</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	0,28		0,30		0,30		0,23	

Se comenzó con el estudio del vidrio 55Si10La (ver Tabla 4.1), en el que se ha estudiado la cristalización de LaF<sub>3</sub>. Con el objetivo de aumentar aun más la concentración de sílice en los vidrios, se desarrolló la composición del vidrio 70Si7La, que presenta *álcali mixto* (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O), y que da lugar a la cristalización del fluoruro doble NaLaF<sub>4</sub>. Dado el interés que ha despertado la obtención de este tipo de fluoruros, sobre todo de cara a las aplicaciones ópticas, se modificó la composición de este último vidrio sustituyendo el contenido de

Na<sub>2</sub>O por K<sub>2</sub>O, eliminando de esta forma el álcali mixto. Esta composición 70Si7LaK ha dado lugar a la cristalización de KLaF<sub>4</sub>.

Respecto a las relaciones molares que aparecen en la Tabla 4.1, la que presenta mayor diferencia es la relación (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, debido al mayor contenido en alúmina del vidrio 55Si10La respecto a 70Si7La y 70Si7LaK. Como se verá más adelante, el diferente contenido en sílice y la diferencia en esta relación molar son los responsables de la diferente fase cristalina que precipita en cada vidrio.

En la línea de obtención de fases cristalinas de fluoruros dobles, se ha estudiado un vidrio adicional, 40Si10Y, en el marco de la colaboración con la Universidad de La Laguna (Tenerife, España). A partir de este vidrio se obtiene la precipitación de nanocristales de NaYF<sub>4</sub>, al sustituir LaF<sub>3</sub> por YF<sub>3</sub>. La composición de este vidrio estaba publicada por otros autores en trabajos anteriores [6,7]. Se propuso esta composición para su dopado con los iones lantánidos Er<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>, no estudiada en la literatura.

Las relaciones molares de este vidrio 40Si-10Y son similares a las del vidrio 55Si10La, sobretodo en la relación (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este vidrio presenta la diferencia respecto al resto de incluir NaF, lo cual aumenta la cantidad de flúor y de sodio, ejerciendo gran influencia en la fase que cristaliza, NaYF<sub>4</sub>.

#### 4.1.1. Vidrios dopados con iones lantánidos

Una vez estudiados los mecanismos de cristalización de las fases de fluoruro citadas, se continuó el trabajo con el dopado de los vidrios anteriores con cantidades pequeñas (< 1 %mol) de óxidos y fluoruros de iones lantánidos. De esta manera se pretende estudiar el efecto de estos dopantes en la estructura del vidrio y su posterior cristalización, y sobretodo estudiar sus propiedades ópticas, principalmente la emisión láser, y comparar su eficiencia entre vidrios y vitrocerámicos.

El primer ión dopante que se eligió fue el Tulio, Tm<sup>3+</sup>. La propiedad más conocida y relevante de este ión es su emisión óptica láser en el rango del color azul, a partir de la excitación en el infrarrojo, alrededor de 790 nm, mediante un mecanismo de up-conversion. Además, a partir de la excitación en el rango del

rojo, alrededor de 685 nm, el  $\text{Tm}^{3+}$  también emite en el azul, mediante el mecanismo de *avalancha de fotones*. Como ya se mencionó en la Introducción, varias publicaciones recogen las aplicaciones de esta radiación visible en el campo de las telecomunicaciones y la biomedicina. Adicionalmente, se ha usado el co-dopado  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  para producir la emisión característica del  $\text{Tm}^{3+}$  en el azul, a través de un mecanismo de transferencia de energía entre ambos iones, que hace mucho más brillante esta emisión.

El uso del Europio  $\text{Eu}^{3+}$  como ión dopante ha sido como sonda estructural. Este ión es muy sensible a su entorno químico y a la simetría en su esfera de coordinación, y de sus espectros de luminiscencia se extrae mucha información acerca de su entorno. A partir de la excitación en el UV este ión emite en el rango del rojo-naranja.

El co-dopado  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  produce una emisión en el rango del verde a partir de la excitación en el infrarrojo cercano, a 980 nm, mediante un mecanismo de up-conversion. Este co-dopado se ha usado en el vidrio 40Si-10Y.

La Tabla 4.2 recoge la concentración de ión dopante usada en cada vidrio. De modo que, por ejemplo, la composición 55Si10La-1Tm significa que a la composición 55Si10La (tabla 4.1), se le añade además un 1% molar de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

Tabla 4.2: Compuestos lantánidos utilizados y sus concentraciones como dopantes

	% Mol								
Dopante	55Si10La- 1Tm	55Si10La- 05Eu	70Si7La- xTm	70Si7La- Tm/Yb	70SiK- Eu/Yb	70SiK- Tm/Yb	40Si10YF- 0,1Er	40Si10Y- 0,3Er/3Yb	40Si10Y- 0,5Er/2,5Yb
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	1		0,1; 0,5; 0,7	0,2		0,2			
$\text{Eu}_2\text{O}_3$		0,5			0,25				
$\text{Yb}_2\text{O}_3$				0,5	0,25				
$\text{ErF}_3$							0,1	0,3	0,5
$\text{YbF}_3$						0,5		3	2,5

### 4.1.2. Vidrios utilizados para el estudio de difusión de flúor

La difusión de flúor que tiene lugar durante el proceso de cristalización de las fases de fluoruro es de gran interés para el estudio del mecanismo de cristalización que tiene lugar.

Se ha llevado a cabo este estudio de difusión de flúor para el vidrio 70Si7La. Para ello, es necesario unir un vidrio sin flúor con un vidrio con flúor por una de sus superficies, de manera que al tratar térmicamente el conjunto se pueda seguir la difusión de este elemento de uno a otro vidrio en función de la temperatura y/o el tiempo de tratamiento térmico.

Para el diseño de la composición del vidrio con flúor se ha expresado la composición del vidrio 70Si7La de la forma  $(100-x) (75,3\text{SiO}_2-7,5\text{Al}_2\text{O}_3-8,6\text{Na}_2\text{O}-8,6\text{K}_2\text{O})-x\text{LaF}_3$  % mol. Este vidrio no debe cristalizar durante el tratamiento térmico del experimento de difusión, por lo que se ha reducido el 7 % mol inicial de  $\text{LaF}_3$  a un 2 % mol de  $\text{LaF}_3$  ( $x = 2$  en la fórmula anterior), y se ha nombrado este vidrio como 70Si2La. A partir de la composición analizada de este vidrio se ha diseñado la composición del vidrio sin flúor, 70SiLaO, añadiendo la misma cantidad de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que el contenido analizado de  $\text{La}_2\text{O}_3$  del vidrio 70Si2La, 0,6 %mol. Las composiciones de estos dos vidrios se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Composiciones teóricas y analizadas de los vidrios usados en el experimento de difusión.

Componentes	70Si2La				70SiLaO			
	% Mol teórico	% Peso teórico	% Mol analizado	% Peso analizado	% Mol teórico	% Peso teórico	% Mol analizado	% Peso analizado
<b>SiO<sub>2</sub></b>	73,4	64,28	74,4	64,0	75,40	66,22	75,03	65,24
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,3	10,91	7,7	11,0	7,50	11,24	6,78	10,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8,4	7,58	7,7	6,76	8,20	7,81	8,57	7,70
<b>K<sub>2</sub>O</b>	8,4	11,52	8,4	11,20	8,20	11,85	8,44	11,52
<b>LaF<sub>3</sub></b>	2,0	5,71	1,2		-	-	-	-
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			0,6	5,78	0,6	2,87	1,17	5,54
<b>F</b>			3,40	0,96	-	-	-	-

## 4.2. Fusión de los vidrios

Se ha utilizado el método convencional de fusión, para la obtención de vidrios en masa, a diferencia de otros métodos de síntesis por vía líquida, como el sol-gel, diseñados especialmente para el desarrollo de recubrimientos. Aunque los materiales vítreos producidos por sol-gel son más homogéneos y con esta técnica se puede reducir la temperatura de trabajo, presentan el inconveniente de que desvitrifican con mayor facilidad, debido a los grupos  $\text{OH}^-$  residuales [8]. El material en masa ofrece la posibilidad de ser integrado en circuitos de óptica y en la fabricación de guías de onda.

Las materias primas utilizadas se clasifican en:

Óxidos formadores de red o vitrificantes:  $\text{SiO}_2$ , Saint-Gobain, 99.6%.

Óxidos intermedios o estabilizantes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Panreac.

Modificadores de red o fundentes:  $\text{Na}_2\text{O}$ , Panreac, 99.5% ;  $\text{K}_2\text{O}$ , Panreac, 99.5%.

Componentes secundarios:  $\text{LaF}_3$ , Panreac, 99%.

En los vidrios dopados:

$\text{Tm}_2\text{O}_3$ : GFS Chemicals, 99.9%

$\text{Eu}_2\text{O}_3$ : Inframat Advanced Materials, 99.995%

$\text{YbF}_3$ : Aldrich, 99.99%

$\text{ErF}_3$ : Aldrich, 99.99%

Se pesó la cantidad de cada materia prima correspondiente a los % en peso teóricos mostrados en la Tabla 4.1. La mezcla generada se agita durante 1 h en un agitador mecánico Turbula mixer para homogeneizar el contenido. Se traslada la mezcla a un crisol de platino y se calcina en un horno eléctrico a 1200 °C hasta que se observe una disminución importante de volumen y la generación de una mezcla vitrificable.

Una vez calcinado, el crisol se traslada a un horno eléctrico de ascensor (Fig.4.1a). La mezcla vitrificable se funde a 1600 °C durante 1 h. El fundido se cuele en una placa de latón previamente enfriada (Fig.4.1b) para aumentar el choque térmico y evitar en lo posible la desvitrificación del vidrio durante el enfriamiento. De esta forma se obtuvieron vidrios homogéneos y transparentes (Fig.4.1c).



Durante el proceso de calcinación y fusión se colocó una tapa de platino sobre el crisol para minimizar la volatilización del flúor según las siguientes reacciones:

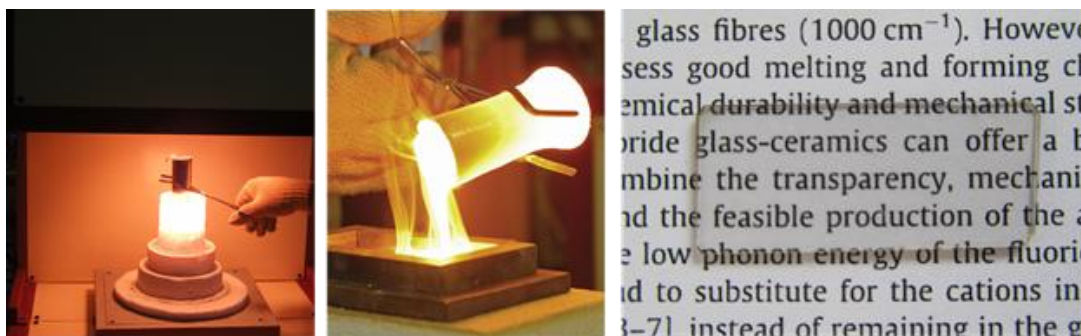


Figura 4.1: (a) Introducción del crisol de platino cubierto con tapa en el horno de fusión. (b) Colado del vidrio. (c) Vidrio transparente obtenido.

El colado del vidrio implica la generación de tensiones mecánicas al generarse zonas que se enfrían más rápidamente que otras. Generalmente, estas tensiones producen grietas y roturas de la pieza de vidrio cuando se manipula, por ejemplo, al cortarlo. Para evitar esto, se somete al vidrio a un proceso de recocido, en el cual la pieza de vidrio obtenida se calienta a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura entre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  y la temperatura superior de recocido  $T_{\text{SR}}$ . Los vidrios estudiados se han recocido a una temperatura igual a  $T_g + 5^\circ\text{C}$ , manteniéndolo a esa temperatura durante 30 minutos y enfriándolo muy lentamente a  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente. De esta manera, el gradiente térmico se va anulando lentamente y finalmente se obtienen piezas de vidrio sin tensiones. No se observa la presencia de cristales por DRX después del recocido. Para estimar el valor del  $T_g$  y llevar a cabo el recocido, se realizaron dilatometrías de los vidrios obtenidos. El valor de  $T_g$  que se muestra en los resultados, corresponde al obtenido a partir de la curva dilatométrica del vidrio recocido, es decir obtenido en una segunda dilatometría.

### 4.3. Obtención de los vitrocerámicos

Para la obtención de vitrocerámicos a partir de los vidrios preparados (proceso de desvitrificación controlada) se han realizado tratamientos térmicos a temperaturas ligeramente superiores al  $T_g$ , para conseguir tasas de nucleación altas y bajo crecimiento cristalino, de manera que se obtengan cantidades importantes de cristales de tamaño nanométrico. Una vez conocido el valor del  $T_g$  de los vidrios recocidos, se procede a diseñar los tratamientos térmicos que dan lugar a la obtención de vitrocerámicos.

Se han realizado tanto tratamientos de duración fija a diferentes temperaturas, como cinéticas de cristalización a temperaturas fijas y distintas duraciones. Estas cinéticas de cristalización son de gran utilidad a la hora de estudiar la evolución del tamaño de cristal y la fracción cristalina con el tiempo a lo largo de un tratamiento térmico a una temperatura dada, y constituyen el punto de partida para el análisis del mecanismo de cristalización. Los tratamientos térmicos se han realizado en un horno eléctrico sobre muestras aproximadamente cúbicas de  $1\text{ cm}^3$  de vidrio colocadas sobre láminas de platino. Las muestras se calentaban y enfriaban a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para el vidrio 55Si10La los tratamientos que se han llevado a cabo para la obtención de vitrocerámicos han sido: a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_g + 22\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $660\text{ }^\circ\text{C}$  y  $680\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 80 h. En el caso de vidrio dopados, 55Si10La-1Tm a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20, 40, 60 y 80 h, y 55Si10La-05Eu a  $620\text{ }^\circ\text{C}$  durante 40 h. Estos tratamientos dan lugar a la cristalización de  $\text{LaF}_3$ .

Para el vidrio 70Si7La, a  $530$ ,  $565$ ,  $585$  y  $625\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 h, a  $520\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_g + 9\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 25, 60, 70 y 90 h, y a  $540\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10, 20, 40, 60, 70 y 80 h. Para los vidrios dopados: 70Si7La-01Tm, a  $540\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 y 100 h, 70Si7La-05Tm, a  $540\text{ }^\circ\text{C}$  durante 100 h, y 70Si7La-07Tm, a  $540\text{ }^\circ\text{C}$  durante 80, 100, 120 y 140 h. Estos tratamientos dan lugar a la cristalización de  $\text{NaLaF}_4$ .

Para el vidrio 70Si7LaK a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_g + 6\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante 1, 3, 5, 10, 50, 70 y 150 h, y a  $600$  y  $660\text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 h. Para los vidrios dopados: 70Si7LaK-Eu/Yb a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  durante 150 h; y 70Si7LaK-Tm/Yb a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  a 3, 6, 10, 20, 40, 80 y 150 h. Estos tratamientos dan lugar a la cristalización de  $\text{KLaF}_4$ .

Para los vidrios 40Si10Y-01Er, a 560 °C durante 1, 5, 10, 20, 30, 50 y 100 h, y a 580 °C durante 20 h. Los vidrios 40Si10Y-0,5Er/2,4Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb, a 560 °C durante 1, 5, 10, 20 y 80 h, y a 580 °C durante 20 h. Estos tratamientos dan lugar a la cristalización de NaYF<sub>4</sub>.

#### 4.4. Caracterización de los vidrios y vitrocerámicos

##### 4.4.1. Análisis Químico

A partir del % peso analizado de flúor elemental se ha calculado la pérdida de este elemento que tiene lugar durante la fusión, comparándola con la cantidad de flúor inicial añadida en forma de LaF<sub>3</sub>/YF<sub>3</sub>.

También, a partir del % peso analizado de flúor elemental se ha calculado el % en peso de LaF<sub>3</sub> (ó YF<sub>3</sub>) que se generaría de acuerdo a la Ec. 4.2. Este cálculo estima qué cantidad de LaF<sub>3</sub> (YF<sub>3</sub>) podría formarse si cristalizase todo el flúor presente.

Se han determinado los moles de lantano/ytrio que contiene el % en peso analizado de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y se ha restado a esta cantidad los moles de lantano/ytrio que contienen el % en peso de LaF<sub>3</sub>/YF<sub>3</sub> que se calculó anteriormente. Esta diferencia se ha expresado como % peso de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y es la que aparecerá en la Tabla 5.1 del capítulo siguiente. Este cálculo permite diferenciar entre lantano/ytrio unido a flúor (que representa la fracción cristalina) y lantano/ytrio en la red vítrea como óxido.

##### 4.4.2. Dilatometría

Las dilatometrías fueron realizadas a 10 °C/min en atmósfera de aire hasta alcanzar una temperatura ligeramente superior a la temperatura de reblandecimiento dilatométrico.

Se han obtenido dilatometrías de los siguientes vidrios: 55Si10La, 70Si7La, 70Si7LaK, 40Si10Y, 55Si10La-1Tm, 70Si7La-01Tm, 70Si7La-05Tm, 70Si7La-07Tm, 40Si10Y-0,1Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb.

Adicionalmente, fueron obtenidas dilatometrías de los siguientes vitrocerámicos: muestras de vidrio 55Si10La tratadas térmicamente a 620 °C durante 30 min, 1, 5, 10, 20, 30, 40 80 h; muestras de vidrio 70Si7La tratadas a

530, 565, 585 y 625 °C durante 20 h y a 520 °C durante 25, 60, 70 y 90 h y muestras de vidrio 70Si7LaK tratadas a 580 °C durante 30, 70, 150 y 200 h.

#### 4.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El DSC fue realizado sobre muestras con un tamaño de grano entre 1 y 1.25 µm para reproducir los efectos de cristalización en volumen. Las curvas de DSC fueron recogidas a diferentes velocidades de calentamiento desde 5 a 40 K/min, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 1000 °C.

De las curvas de DSC se extrajo la siguiente información: Temperatura de transición vítrea  $T_g$  y temperaturas de inicio y máxima cristalización, de acuerdo a lo descrito en el apartado 3.3 (Fig.3.3). Para nuestro estudio, las cristalizaciones de fases de fluoruros se corresponden a los primeros picos exotérmicos ( $T_{c1}$  en la Fig.3.3), mientras que fases secundarias como silicatos y aluminosilicatos aparecen a temperaturas más altas ( $T_{c2}$  en la Fig.3.3). La temperatura de cristalización nos sirve para definir un tratamiento térmico en el que cristalicen las fases deseadas, aunque en el caso de nano-cristalización conviene hacer tratamientos térmicos a temperaturas menores a  $T_c$ , cercanas al  $T_g$ , por ejemplo en  $T_x$ , de acuerdo a lo descrito en la Introducción (Apartado 1.1).

También se calculan a partir de las curvas de DSC el parámetro de Avrami y la energía de activación del proceso de nucleación y crecimiento cristalino.

##### *Parámetro de Avrami*

La ley de Avrami se describe como [9-12]:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (4.3)$$

donde  $x$  es la fracción cristalizada en volumen tras un tiempo  $t$ ,  $n$  es el parámetro de Avrami y  $k$  es la constante dependiente de la temperatura según:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (4.4)$$

donde  $E$  representa la energía de activación del proceso de cristalización.

Reordenando la ecuación 4.3 se llega a:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (4.5)$$

La Ec.4.5 se aplica a condiciones isotérmicas, y es modificada para describir procesos de cristalización no isotérmicos como los que se llevan a cabo en los estudios experimentales. Yinnon y Uhlmann [13] recogen diferentes tratamientos para condiciones no isotérmicas basados en las Ecs. 4.3-4.5, asumiendo una velocidad de calentamiento  $Q$  constante. Con esta base, la ecuación de Ozawa [14] se describe como:

$$\left. \frac{d[\ln[-\ln(1-x)]]}{d[\ln Q]} \right|_T = -n \quad (4.6)$$

Representando  $\ln[-\ln(1-x)]$  en función de  $\ln Q$  se obtiene el parámetro  $n$  de Avrami.

La determinación de la fracción cristalina se representa en la Fig. 4.2.  $x$  se ha calculado a partir de la relación del área parcial  $S_i$  a una temperatura determinada  $T'$  entre el área total del pico exotérmico que corresponda a la cristalización de la fase de fluoruro  $S_0$ , para varias velocidades de calentamiento.

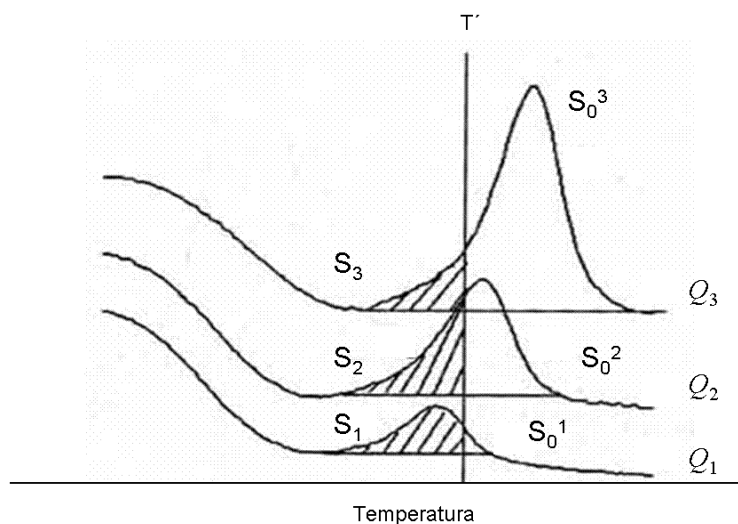


Figura 4.2: Método para determinar la fracción cristalizada  $x$  a partir de curvas DSC.

#### *Energía de activación de la nucleación y crecimiento cristalino*

Para la determinación de la energía de activación, pueden asumirse dos comportamientos diferentes: (1) El crecimiento cristalino ocurre a partir de un

número constante de núcleos o (2) los núcleos de cristalización se forman durante en el calentamiento durante el experimento de DSC.

(1) Para el primer caso, pueden aplicarse para el cálculo de la energía de activación, las ecuaciones de Kissinger (4.7), Takhor (4.8) y Augis-Bennett (4.9) (Ecuaciones KTAB) [15]:

$$\ln(Q/T_p^2) = -E/RT_p + A \quad (4.7)$$

$$\ln Q = -E/RT_p \quad (4.8)$$

$$\ln[Q/(T_p - T_0)] = -E/RT_p \quad (4.9)$$

donde  $T_p$  es la temperatura del pico de cristalización in K,  $Q$  es la velocidad de calentamiento,  $T_0$  es la temperatura de comienzo de la medida de DSC in K,  $R$  es la constante de los gases,  $E$  es la energía de activación de todo el proceso y  $A$  es una constante

(2) Para el segundo caso, en el que los núcleos de cristalización se forman durante el experimento de DSC, puede aplicarse la ecuación de Marseglia [16]:

$$\ln(Q/T_p) = -(E/nRT_p) \quad (4.10)$$

De esta manera, de la representación gráfica se obtiene la relación  $E/n$ . Sustituyendo el parámetro  $n$  obtenido de la ecuación de Ozawa (4.9), se obtiene otro valor de energía de activación. Finalmente, se sustituye este valor de energía de activación en la ecuación de Matusita [17]:

$$\ln(Q^n/T_p^2) = -mE/RT_p + A \quad (4.11)$$

la cual permite obtener el parámetro  $m$ , que representa la dimensionalidad de los cristales y determina qué ecuación puede usarse en cada caso: Si  $m = n$  la cristalización ocurre a partir de un número constante de núcleos y la ecuaciones KTAB (4.7-4.9) deberían ser las aplicadas, mientras que si por el contrario  $m = n-1$ , la nucleación ocurre durante el experimento de DSC y la ecuación de Matusita (4.11) es la apropiada.

Donald [18], relaciona los parámetros  $n$  y  $m$  con el tipo de mecanismo de nucleación y crecimiento cristalino que tiene lugar. La Tabla 4.4 muestra dos de los mecanismos más relevantes en esta Tesis.

Se han recogido medidas de DSC del vidrio 55Si10La, a 5, 10, 15, 20, 30 y 40 K/min; en el vidrio 55Si10La-1Tm a 5, 10, 20 y 30 K/min; del vidrio 70Si7LaK a 10, 20, 30 y 50 °C/min; del vidrio 70SiK7La-Tm/Yb a 20, 30, 35 y 50 °C/min y de los vidrios 40Si10Y-01Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb a 5, 20, 30 y 40 K/min.

Esta técnica también permite determinar el efecto que tiene la nucleación a una temperatura determinada, en el mecanismo de cristalización. De acuerdo a Ray y col. [19], la temperatura  $T_C$  disminuye al aumentar la cantidad de núcleos, es decir, el  $T_C$  es mínimo a la temperatura a la cual se forma el máximo número de núcleos. De esta manera, se llevaron a cabo medidas de DSC a 10 K/min en muestras del vidrio 55Si10La previamente sometidas a un tratamiento de nucleación a 595, 620, 645, 676, 695 y 720 °C, durante 1 h. El análisis del  $T_C$  en función de la temperatura de nucleación aportará más información del mecanismo de cristalización que tiene lugar en esta composición.

#### 4.4.4. Viscosidad

Los datos experimentales para la determinación de la curva viscosidad-temperatura se extrajeron de las técnicas explicadas en el apartado 3.4 y 3.5: Elongación de fibras, método de rotación y Microscopía de calefacción. Además se ha añadido el punto correspondiente a  $\eta(T_g) = 10^{13.5}$  dPa.s.

Adicionalmente, se ha determinado la variación de la viscosidad con el tiempo a una temperatura dada, usando una técnica de medida de viscosidad *in situ* como es la: micro-indentación con esfera.

##### 4.4.4.1. Elongación de fibras

Las temperaturas para medir la viscosidad por este método se eligen en función del valor de  $T_g$  del vidrio, en el que  $\log \eta$  ( $\eta$  en dPa.s) = 13,5, estimando qué temperaturas entran dentro del intervalo de  $\log \eta$  ( $\eta$  en dPa.s) = 12-8. La carga y la duración del ensayo dependen de la viscosidad del vidrio. Para los vidrios estudiados se han realizado medidas de 10 minutos. Se realizan 3

medidas con diferentes cargas para cada temperatura, para determinar una media.

Tabla 4.4: Valores de  $n$  y  $m$  para la determinación del mecanismo de cristalización [20].

Mecanismo de cristalización	$n$	$m$
<b>Cristalización en volumen con un número constante de núcleos<sup>a</sup></b>		
Crecimiento cristalino en 3 dimensiones	3	3
Crecimiento cristalino en 2 dimensiones	2	2
Crecimiento cristalino en 1 dimensión	1	1
<b>Cristalización en volumen con un número constante de núcleos<sup>a</sup>. Velocidad de crecimiento cristalino proporcional a <math>t^{-1/2}</math> (Controlado por difusión)</b>		
Crecimiento cristalino en 3 dimensiones	1,5	1,5
Crecimiento cristalino en 2 dimensiones	1	1
Crecimiento cristalino en 1 dimensión	0,5	0,5
<b>Cristalización en volumen con un número creciente de núcleos<sup>b</sup></b>		
Crecimiento cristalino en 3 dimensiones	4	3
Crecimiento cristalino en 2 dimensiones	3	2
Crecimiento cristalino en 1 dimensión	2	1
<b>Cristalización en volumen con un número creciente de núcleos<sup>a</sup>. Velocidad de crecimiento cristalino proporcional a <math>t^{-1/2}</math> (Controlado por difusión)</b>		
Crecimiento cristalino en 3 dimensiones	2,5	1,5
Crecimiento cristalino en 2 dimensiones	2	1
Crecimiento cristalino en 1 dimensión	1,5	0,5
Cristalización superficial	1	1

<sup>a</sup>Muestra inicial nucleada con el número de núcleos independiente de la velocidad de calentamiento.

<sup>b</sup>Muestra inicial con un número de núcleos inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento.

La Tabla 4.5 muestra las temperaturas de medida y los pesos utilizados en los vidrios en los que se ha usado este método.

También se midió la viscosidad de fibras del vidrio 55Si10La tratadas a 620 °C durante 20, 40 y 60 h y a 660 y 680 °C durante 20 h. La viscosidad de estas fibras se midió a 660 °C utilizando pesas de 300, 350 y 375 g.



Tabla 4.5: Temperaturas y pesos para la medida de la viscosidad por el método de elongación de fibras.

Vidrio	T (°C)	Peso (g)
55Si10La	672, 720, 740	150, 200, 300
70Si7La	580, 600, 625	300, 350, 400
55Si10La-1Tm	672, 720, 740	150, 200, 300

#### 4.4.4.2. Método de rotación

Se ha elegido una secuencia de temperaturas, que se van programando en el controlador de temperatura del viscosímetro. A cada temperatura se mide a tres diferentes velocidades de rotación del cilindro en contacto con el vidrio fundido, en medidas de 10 minutos. Se emplean velocidades de rotación bajas (2-6 rpm) a temperaturas de 1300-1000 °C (viscosidades altas) y velocidades altas (10-20 rpm) a temperaturas de 1500-1300 °C (viscosidades bajas), ya que el par de rozamiento es proporcional a la velocidad de giro e inversamente proporcional a la viscosidad.

Tabla 4.6: Temperaturas y masas de medida de la viscosidad por el método de rotación.

Vidrio	T (°C)	Velocidad (rpm)
55Si10La	1270, 1320, 1370, 1420, 1475, 1530	10, 15, 20
70Si7La	1000, 1100 1250, 1500	2, 4, 6 10, 15, 20
70Si7LaK	1355, 1400, 1445	10, 15, 20
55Si10La-1Tm	1250, 1450	10, 15, 20
70Si7La-07Tm	1230, 1260, 1295, 1340, 1290, 1475	10, 15, 20

El valor de la viscosidad a cada temperatura es la media de las tres medidas realizadas a diferentes velocidades de rotación.

#### 4.4.4.3. Microscopía de calefacción

Para microscopía de calefacción se prepararon pastillas de 3 mm de altura a partir de polvo de vidrio < 63 µm prensado. Estas pastillas se depositan en un soporte de alúmina de 10 x 15 x 1 mm<sup>3</sup>, y se calientan en el horno del equipo a una velocidad de 10 °C/min hasta 1400 °C.

Se han analizado por esta técnica muestras de los siguientes vidrios: 55Si10La, 55Si10La-1Tm, 70Si7La, 70Si7LaK y 70Si7La-05Eu.

Conforme a lo descrito en la Tabla 3.1 se han obtenido al menos 6 puntos, que se incluirán en la curva viscosidad-temperatura.

#### 4.4.4.4. *Curva viscosidad-temperatura*

Finalmente, se recogen todos los datos experimentales obtenidos con las técnicas anteriores y se representan en la curva viscosidad-temperatura.

Los datos experimentales se ajustan a una serie de ecuaciones empíricas:

Ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [21-23],

$$\log \eta = A_1 + \frac{B_1}{T - C_1} \quad (4.12)$$

donde  $A_1$  y  $B_1$  son parámetros del ajuste;

Ecuación de Avramov-Milchev (AM) [24],

$$\log \eta = A_2 + (13,5 - B_2) \left( \frac{T_g}{T} \right)^\alpha \quad (4.13)$$

siendo  $A_2$ ,  $B_2$  y  $\alpha$  parámetros del ajuste.  $\alpha$  está relacionado con la fragilidad del vidrio;

Ecuación de Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allen (MYEGA) [25],

$$\log \eta = A_3 + \frac{B_3}{T} \exp \left( \frac{C_3}{T} \right) \quad (4.14)$$

donde  $A_3$ ,  $B_3$  y  $C_3$  son parámetros del ajuste.

Ecuación de Doremus (Ec.4.15), conocida como Modelo D se describió para ajustar los datos experimentales de viscosidad-temperatura de la sílice amorfa, y proporciona información de la energía de activación del flujo viscoso a bajas y altas temperaturas.

$$\eta = A \exp \left( \frac{B}{RT} \right) \left[ 1 + C \exp \left( \frac{D}{RT} \right) \right] \quad (4.15)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases. La constante  $B$  representa la energía de activación en J/mol a altas temperaturas (bajas viscosidades), correspondiente al movimiento de iones a posiciones adyacentes, mientras que la

suma de las constante B y D representa la energía de activación en J/mol a bajas temperaturas (altas viscosidades).

#### 4.4.4.5. *Energía de activación del flujo viscoso*

La energía de activación del flujo viscoso  $E_\eta$  está relacionada con los cambios estructurales en el fundido de un vidrio y expresa la resistencia del fundido a aumentos de transferencia de masa. La  $E_\eta$  aumenta con la disminución de la temperatura de la siguiente manera según Stanworth [26]: a viscosidades  $\log \eta < 5$ , es decir, en la parte lineal de la curva viscosidad-temperatura, el gasto energético es despreciable, mientras que a temperaturas más altas correspondientes a viscosidades de  $\log \eta = 10-5$ , se requiere energía para el transporte de masa y la creación de defectos en la red del sólido. Cuanta más baja es la temperatura, más difícil es el movimiento del fundido y la formación de defectos y mayor la  $E_\eta$ .

Ya que el flujo viscoso es un proceso activado térmicamente, la dependencia de la viscosidad con la temperatura también se puede describir considerando la energía de activación del flujo viscoso [27] según:

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT) \quad (4.16)$$

Dado que el  $T_g$  es la temperatura a la que  $\eta = 10^{13,5}$  dPa.s, la Energía de activación es una función de  $T_g$ , según:

$$E_\eta(T_g) = 2,3 (13,5-A) R T_g \quad (4.17)$$

siendo  $\lg \eta_0$  la constante que se calcula a partir de la ecuación de Avramov (4.13).

Para la determinación de la Energía de activación en todo el intervalo de temperaturas se ha elegido el modelo de Avramov [27]:

$$E_\eta(T) = 2,3(13,5 - B_2) \left( \frac{T_g}{T} \right)^\alpha RT \quad (4.18)$$

Donde  $B_2$  es el mismo valor que el obtenido en la Ec.4.13.

#### 4.4.4.6. Estudio de fragilidad

Angell [28] relaciona el comportamiento fuerte/frágil de los vidrios representando la viscosidad en función de  $T_g/T$  (Fig.4.3).

Esta relación da una medida de la desviación de la dependencia de la viscosidad con la temperatura según Arrhenius. Angell clasifica como “fuertes” a los vidrios que manifiestan su resistencia a la degradación estructural con pequeños cambios en la capacidad calorífica en el  $T_g$ , y presentan una variación lineal de la viscosidad frente a  $T_g/T$ . Los vidrios considerados como “frágiles” aumentan su capacidad calorífica de 60-80% en el  $T_g$  y su viscosidad presenta una pérdida de la linealidad con  $T_g/T$ , como se muestra en la Fig. 4.3.

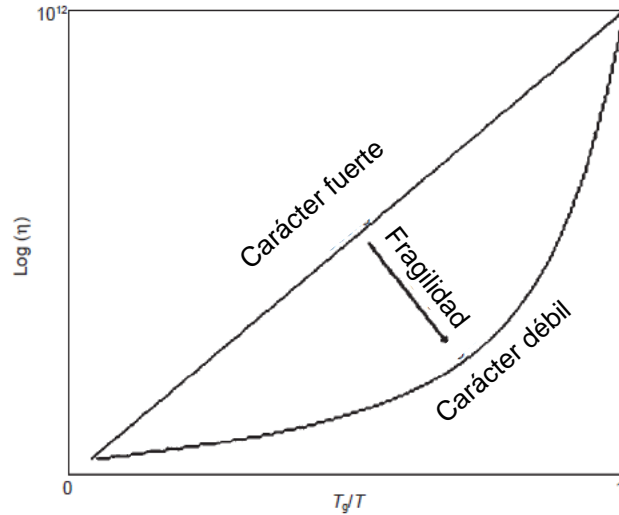


Figura 4.3: Esquema del concepto de fragilidad cinética de Angell.

La pendiente de la recta tangente a la curva viscosidad-  $T_g/T$  en el punto  $T_g/T = 1$  es el parámetro  $m$ , que viene dado como:

$$m = \left. \frac{d(\log \eta)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} \quad (4.19)$$

Ojovan [29] recoge la medida de la fragilidad según Doremus en base a la relación:

$$R_D = (B+D)/B = Q_H/Q_L \quad (4.20)$$

Donde B y D son los parámetros de la Ec.4.15 en J/mol y  $Q_H$  y  $Q_L$  son las energías a bajas y altas temperaturas respectivamente. Cuanto más alto sea el valor de  $R_D$  mayor es la fragilidad del vidrio. Como ejemplo, Doremus calcula un  $R_D$  de 1,42 para vidrios de sílice pura y 7,26 para fundidos de dióxido.

#### 4.4.4.7. Medidas de viscosidad *insitu*: Micro-indentación con esfera

La viscosidad es un factor de gran influencia en el mecanismo de cristalización en estos materiales, ya que como ya ha sido propuesto en otros trabajos [5], el mecanismo de nano-cristalización se produce a través de un aumento de viscosidad alrededor de los cristales que limita su crecimiento. Por tanto, el estudio de la variación de la viscosidad con el tiempo de tratamiento térmico en el que se desarrollan los cristales es imprescindible para el desarrollo completo de la teoría de nucleación y cristalización [30].

Las medidas de viscosidad *insitu* mediante micro-indentación con esfera han permitido determinar la viscosidad a una temperatura dada en función del tiempo.

El estudio de la variación de la viscosidad con el tratamiento térmico se llevó a cabo en el vidrio 55Si10La, a 620, 660 y 680 °C durante 5 h, a 10 °C/min. En las medidas a 620 y 660 °C se usaron 500 g de masa y a 680 °C 300 g.

El análisis de los datos obtenidos se ha basado en el trabajo de Kim y col. [30], donde se recoge el efecto que tiene la nucleación en sistemas de aluminosilicato de litio en la viscosidad, en función del tiempo. De esta manera, se llega a la ecuación (4.21), que relaciona la viscosidad con la fracción cristalina:

$$\frac{\eta_{GC}}{\eta_G} = (1 + mx)^n \quad (4.21)$$

Donde  $\eta_{GC}$  es la viscosidad del vitrocerámico con fracción cristalina en volumen x,  $\eta_G$  es la viscosidad del vidrio ( $\alpha = 0$ ), y m y n son constantes empíricas dependientes de la forma y la orientación de los cristales en el

vitrocerámico. Si se asume, para simplificar, que los cristales son esféricos con orientaciones al azar, la ecuación 4.21 se transforma en:

$$\frac{\eta_{GC}}{\eta_G} = (1 - x)^{-3} \quad (4.22)$$

Combinando la ecuación (4.22) con la ecuación de Avrami (4.3), donde se relaciona la fracción cristalizada con el tiempo, se llega a una relación entre la viscosidad y el tiempo:

$$\eta_{GC} = \eta_G t^{3k} \quad (4.23)$$

Donde  $k$  es la constante de reacción. En su forma logarítmica:

$$\log \eta_{GC} = \log \eta_G + 3k \log t \quad (4.24)$$

De esta manera, representando  $\log \eta$  del vitrocerámico en función del  $\log t$ , se obtiene una pendiente  $3k$ , la cual se puede considerar como un exponente de crecimiento de la viscosidad en función del tiempo, que da información del grado de dependencia entre estas dos variables, como consecuencia del aumento de fracción cristalina a lo largo de la medida.

Además se ha calculado la viscosidad relativa de acuerdo a:

$$\eta_r = \eta_{GC} / \eta_m \quad (4.25)$$

donde  $\eta_m$  corresponde a la viscosidad de la matriz vítrea residual en el vitrocerámico.

#### 4.4.5. Difracción de rayos-X (DRX)

A lo largo de esta tesis se han utilizado diferentes difractómetros de Rayos-X y condiciones de medida:

Composición 55Si10La, cinética a 620 °C: difractómetro D-5000 Siemens Siemens (AG, München, Alemania); 20-60° (2 $\theta$ ), 0,05° paso, 2,5 s/paso; cinética a 660 °C y 680 °C: difractómetro X'Pert PRO Panalytical (PANalytical B.V) con un detector ultrarrápido X'Celerator. 10-70° (2 $\theta$ ), 0,0167° paso, 200 s/paso.

Composición 55Si10La-1Tm y 55Si10La-05Eu: difractómetro X’Pert PRO Panalytical (PANalytical B.V) con un detector ultrarrápido X’Celerator. 10-70° (2 $\theta$ ), 0,0167° paso, 200 s/paso.

Composición 70Si7La: Difractómetro Bruker TT con detector de ojo de lince (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany), 10-70° (2 $\theta$ ), 0,02° paso, 1 s/paso.

Composiciones 70Si7La-xTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tratamientos a 540 °C durante 100 h: difractómetro D-5000 Siemens Siemens (AG, München, Alemania); 10-60° (2 $\theta$ ), 0,02° paso, 25 s/paso.

Composiciones 70Si7La-07Tm, 70Si7LaK y sus dopados y 40Si10Y-xEr/yYb: difractómetro X’Pert PRO Panalytical (PANalytical B.V) con un detector ultrarrápido X’Celerator. 10-70° (2 $\theta$ ), 0,0167° paso, 200 s/paso.

La muestra para DRX se obtiene moliendo y tamizando algunos mg de vidrio hasta alcanzar un tamaño de partícula < 63  $\mu$ m.

Se ha empleado la técnica de DRX con tres finalidades: (i) Determinación de la fase cristalina, (ii) estimación del tamaño de cristal y (iii) cuantificación de la fracción cristalina y (iv) determinación de los parámetros de red.

#### 4.4.5.1. *Identificación de fases cristalinas*

La identificación de fases cristalinas de los vitrocerámicos, obtenidos a partir de tratamiento térmico de los vidrios, se ha realizado a partir de la base de datos DIFFRACplus EVA. Dependiendo de la composición, se han identificado las siguientes fases cristalinas: LaF<sub>3</sub>, NaLaF<sub>4</sub>, KLaF<sub>4</sub> y NaYF<sub>4</sub>.

#### 4.4.5.2. *Estimación del tamaño de cristal: La ecuación de Scherrer y el método de la anchura integral*

El tamaño de cristal se ha calculado a partir de la ecuación de Scherrer [31] que establece que el tamaño de cristal es inversamente proporcional a la anchura del pico de difracción según la ecuación:

$$D = \frac{G\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.26)$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristal en la dirección vertical de los parámetros  $hkl$ ,  $B$  es la anchura a media altura del pico de difracción,  $\vartheta$  es el ángulo de Bragg correspondiente al pico de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos X, en este caso Cu K $_{\alpha}$  = 1,5418 Å y  $G$  es la constante de Bragg, que varía entre 0,62 y 2,08 y es dependiente del método para estimar el tamaño de cristal, de la forma del cristal y de la distribución de tamaño. Para simplificar, se toma comúnmente el valor de 0,94 para esta constante, correspondiente a cristales esféricos de simetría cubica.

El pico de difracción se ajusta a la función de Gauss:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (4.27)$$

Donde  $y_0$  y  $x_c$  representan la línea base y el centro del pico, respectivamente.  $A$  es una constante y  $w$  se relaciona con  $B$  como según:  $w = 0,82 B$ .

Como consecuencia de la anchura instrumental intrínseca del difractómetro,  $B$  debe ser corregida con un patrón según:

$$B_{\text{corregida}}^2 = B_{\text{muestra}}^2 - B_{\text{patron}}^2 \quad (4.28)$$

El patrón usado para la corrección de la anchura de pico fue NaF (PRO-VYS, 99.9%), con un tamaño de particular de 23 µm. Finalmente, se sustituye la  $B$  de la ecuación de Scherrer (Ec.4.26) por la  $B_{\text{corregida}}$  calculada y se obtiene el valor del tamaño de cristal.

El error en el tamaño de cristal,  $\Delta D$ , se calculó de acuerdo a la teoría de propagación de errores según:

$$\Delta D = \left| \frac{\partial D}{\partial B} \right| \cdot \Delta B + \left| \frac{\partial D}{\partial \Theta} \right| \cdot \Delta \Theta \quad (4.29)$$

$$\Delta D = \left| \frac{K\lambda}{\cos \Theta} \cdot -\frac{1}{B^2} \right| \cdot \Delta B + \left| \frac{K\lambda}{B} \cdot \left( \frac{\sin \Theta}{\cos^2 \Theta} \right) \right| \cdot \Delta \Theta \quad (4.30)$$

donde  $\Delta B = \sqrt{\ln 4} \cdot \Delta w + \Delta 2\Theta$  y el error en el ángulo  $\Delta \vartheta$  es 0,01°.



El tamaño de cristal también se puede calcular por el Método de la anchura integral [32,33], aunque es menos convencional que la ecuación de Scherrer. A diferencia de la ecuación de Scherrer, este método utiliza el área bajo el pico de difracción dividido entre la altura de dicho pico, obteniéndose un factor  $I$ , correspondiente a la anchura de un rectángulo con la misma área y altura que el pico de difracción. La ecuación para estimar el tamaño de cristal es en este caso:

$$D = \frac{G\lambda}{I \cdot \cos \Theta} \quad (4.31)$$

Este método requiere una cuidadosa evaluación de la línea base del pico de difracción.

Adicionalmente, se ha representado el tamaño de cristal en función del tiempo de tratamiento a una temperatura dada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r = U t^p \quad (4.32)$$

En su forma logarítmica:

$$\log(r) = \log(U) + p \log(t) \quad (4.33)$$

Donde  $r$  es el radio medio de cristal,  $U$  es la velocidad de crecimiento cristalino,  $t$  el tiempo de tratamiento y  $p$  es un exponente de crecimiento. Esta ecuación es de la misma forma que la Ec.4.23, que relaciona el cambio de viscosidad debido a la cristalinidad con el tiempo. Los exponentes  $p$  y  $3k$  son los que se van a utilizar para evaluar la fracción cristalina.

El área bajo un pico de difracción es proporcional a la fracción cristalina. Por tanto, se ha calculado el área de los picos de difracción en función del tiempo a una temperatura dada en algunos vitrocerámicos seleccionados, para evaluar no sólo el tamaño de los cristales, sino también la cantidad de cristales.

#### 4.4.5.3. *Determinación de la fracción cristalina: Refinamiento Rietveld*

Este método se basa en que la intensidad difractada por un cristal es proporcional a la cantidad de esa fase cristalina [34].

El refinamiento consiste en minimizar la diferencia entre un difractograma calculado y el difractograma experimental. Cuando la muestra contiene fase amorfa, como es el caso de vitrocerámicos, la fracción en peso de la fase cristalina se determina introduciendo una cantidad conocida de patrón interno [35]. El patrón interno se elige de manera que sus picos de difracción no solapen con los picos de la fase cristalina, y su cantidad se optimiza de modo que el pico más intenso del patrón tenga aproximadamente el mismo número de cuentas que el pico de difracción más intenso de la fase cristalina. La cantidad de patrón se añade a la muestra para DRX y se mezcla bien con acetona, que se deja evaporar. Se han utilizado los siguientes patrones: 3 % peso de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) para calcular la cantidad de  $\text{NaLaF}_4$  en el vitrocerámico 70Si7La (520 °C, 90 h), 3 % peso de NaF para calcular la cantidad de  $\text{LaF}_3$  en el vitrocerámico 55Si10La (620 °C, 40 h), 3 % peso de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) para calcular la cantidad de  $\alpha\text{-KLaF}_4$  en el vitrocerámico 70Si7LaK (580 °C, 150 h) y 0,8 % peso de NaF para calcular la cantidad de  $\alpha\text{-KLaF}_4$  y  $\beta\text{-KLaF}_4$  en el vitrocerámico 70Si7LaK (600 °C, 60 h).

Los parámetros estructurales de las fases cristalinas que se desarrollan en los vitrocerámicos estudiados, así como los de los patrones para el refinamiento se exponen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Grupo espacial de simetría, parámetros de red y referencias usadas para el refinamiento Rietveld de las fases cristalinas estudiadas y de los patrones internos usados.

Fase cristalina	$\text{LaF}_3$	$(\text{NaLaF}_4)_{1.5}$	$\text{KLaF}_4$	$(\text{KLaF}_4)_{1.5}$	NaF	$\text{TiO}_2$
Grupo Espacial de simetría	$P\bar{3}C1$	P321	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{6}2m$	$Fm\bar{3}m$	$I4_1/amd$
Parámetros de red	a = b = 7,26 c = 7,427 $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	a = b = 6.179 c = 3.827 $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = b = c = 5,99 $\alpha = 90^\circ$	a = b = 6,537 c = 3,978 $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$	a = b = c = 4,78 $\alpha = 90^\circ$	a = b = 3,7842 c = 9,5146 $\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$
Referencia	[36]	[37]	[38]	[38]	[39]	[40]

Para el refinamiento se ha utilizado el programa FULLPROF [41]. Se ha seguido el procedimiento recogido por Orhac y col. [42]: (1) Substracción del fondo amorfo del difractograma experimental por interpolación de varios puntos,

(2) Definir el perfil de los picos cristalinos, tanto de la fase que se quiere cuantificar, como del patrón interno, incluyendo sus parámetros de red, grupo espacial, posiciones atómicas, coeficientes de agitación térmica y factores de ocupación, (3) refinar parámetros como las posiciones atómicas y sitios de ocupación. Una vez alcanzada una buena calidad del refinamiento, en el que la diferencia entre el difractograma experimental y calculado sea mínima, el programa proporciona un valor de factor de escala  $S$  para la fase cristalina problema y para el patrón interno, que representa la intensidad difractada por cada uno de ellos, y que lleva asociado un porcentaje  $W_{DRX}$ , según:

$$W_{DRX} = S(ZMV) / \sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i \quad (4.34)$$

Siendo  $Z$  el número de moléculas por celda,  $M$  el peso molecular de la fase y  $V$  el volumen de celda. Por tanto, para la fase cristalina problema se obtiene un valor de  $(W_{cristal})_{DRX}$  y para el patrón un  $(W_{patrón})_{DRX}$ . Posteriormente, la fracción en peso de la fase cristalina problema  $(W_{cristal})_{real}$  se calcula de acuerdo a la Ec.4.35:

$$(W_{cristal})_{real} = \frac{(W_{cristal})_{DRX} \cdot (W_{patrón})_{real}}{(W_{patrón})_{DRX}} \quad (4.35)$$

en la que  $(W_{patrón})_{real}$  corresponde a la cantidad de patrón añadida a la mezcla.

No se han corregido los efectos de microabsorción, debidos al tamaño de grano y rugosidad de la muestra, ya que los polvos utilizados se clasifican como polvos finos ( $\mu D < 0.01$ ) en cuanto a su influencia en los coeficientes de absorción, por lo que no es necesario hacer este tipo de correcciones [35].

Las condiciones de barrido para el refinamiento Rietveld deben optimizarse para obtener la mayor cantidad de puntos posibles, para una buena interpolación del fondo, y al menos 10000 cuentas en los picos de difracción más intensos, tanto de la muestra como del patrón interno. Por tanto, se aumenta el intervalo de medida, se disminuye el paso ( $^{\circ}$ ) y se aumenta el tiempo de paso

(s/paso), respecto a los barridos que se desarrollan para la identificación de fases y cálculo de tamaño de cristal.

A continuación se describen las condiciones en las que se llevaron a cabo los difractogramas de Rayos-X para el refinamiento:

-Vitrocerámico 55Si10La, 620 °C, 40 h: Intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , paso de  $0,02^\circ$  y 4 s/paso. Se añadió a la muestra 3 % peso de NaF.

-Vitrocerámico 55Si10La-1Tm, obtenido a 620 °C durante 40 h: Intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , paso de  $0,0197^\circ$  y 620 s/paso (detector ultrarrápido X'Celerator). Se añadió a la muestra 3 % peso de NaF

-Vitrocerámico 70Si7La, 520 °C, 90 h: Intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , paso de  $0,02^\circ$  y 4 s/paso. Se añadió a la muestra 3 % peso de TiO<sub>2</sub>-anatasa

-Vitrocerámicos 70Si7LaK, obtenidos a 580 °C durante 150 h y a 600 °C durante 60 h: Intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , paso de  $0,0167^\circ$  y 1400 s/paso (detector ultrarrápido X'Celerator). Se añadió a la muestra 3 % peso de TiO<sub>2</sub>-anatasa, y 0,8 % peso de NaF, respectivamente.

El refinamiento Rietveld también ajusta los parámetros de red de la celda cristalina. Se han analizado los parámetros  $a$  y  $c$  de la red de NaLaF<sub>4</sub> en función del contenido en Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para estudiar si el Tm<sup>3+</sup> se incorpora a la estructura cristalina, modificando estos parámetros.

#### 4.4.6. Difracción de neutrones

La técnica de difracción de neutrones ha permitido llevar a cabo estudios *insitu* de las cinéticas de cristalización de los vidrios 55Si10La y 55Si10La-1Tm, en el intervalo  $16 \leq 2\theta \leq 96^\circ$ . Ambos vidrios fueron cortados en barras de dimensiones 7 x 40 mm, y colocadas en portamuestras de vanadio. Este portamuestras se coloca en el interior de un horno a vacío ( $10^{-1}$  mbar). La rampa de calentamiento a la que han sido sometidas las muestras ha sido: (1) calentamiento desde temperatura ambiente hasta 550 °C, sin flujo de neutrones incidiendo, (2) desde 550°C hasta 620°C, con el flujo de neutrones activado. En este intervalo de tiempo se recogieron difractogramas cada 2 minutos, (3) estabilización a 620 °C durante 8,5 h, tiempo en el cual se recogieron difractogramas cada 2 minutos.

#### 4.4.7. Densidad

Se ha medido la densidad del vidrio 70Si7LaK y sus vitrocerámicos obtenidos a 580 °C durante 30, 70 y 150, 200 y 250.

#### 4.4.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La caracterización de los vidrios y vitrocerámicos mediante TEM ha sido desarrollada en 3 microscopios diferentes.

Las imágenes TEM convencionales han sido obtenidas en un microscopio Hitachi H-8100 a 75k eV con 0,23 nm de resolución, en el Instituto Leibniz para la Modificación de superficies (IOM) en Leipzig (Alemania).

Las imágenes EFTEM correspondientes a los mapas de concentración de Si y Al se han obtenido en un microscopio Zeiss EM 912 (cs=2,7 mm, cc=2,7 mm), a 120 kV y con un filtrador de energía dentro de la columna de tipo Omega. Los espectros EELS han sido obtenidos en un microscopio Fei Titan 80-300 a 120 kV en el Center for Electron Nanoscopy (Cen), Technical University Denmark (DTU).

Los mapas de concentración de Al y Si se han realizado de acuerdo a la *técnica de las tres ventanas* (Fig.3.14b) a partir de los bordes de ionización (edges) del Al-L<sub>2,3</sub> y del Si-L<sub>2,3</sub>, y los dos pre-edges y el post-edge que muestran la Tabla 4.8. Como se verá más adelante en la parte de resultados, los mapas de concentración de Si tienen una contribución de señal proveniente del La, ya que su borde de ionización La-N<sub>4,5</sub> se sitúa a 100 eV, muy cerca del Si-L<sub>2,3</sub> (99,2 eV), lo que dificulta la interpretación de estos mapas elementales.

Tabla 4.8: Bordes de ionización (Edges), Pre-edges y Post-edges utilizados para EELS de Al y Si.

	Al-L <sub>2,3</sub>	Si-L <sub>2,3</sub>
Edge (eV)	73,1	99,2
Pre-edge 1(eV)	60	77
Pre-edge 2 (eV)	70	87
Post-edge (eV)	76-86	109

La señal de cada elemento está normalizada de manera que las zonas que están más concentradas en el elemento del que se hace el mapa aparecen en color blanco, que se va degradando a negro conforme disminuye la concentración del elemento. Por tanto, que aparezcan zonas blancas sólo en ciertas zonas en algún mapa elemental no significa que en el resto del material no esté presente el elemento analizado, si no que su concentración es menor.

Se intentó llevar a cabo mapas de concentración de Na en el vidrio y vitrocerámico 70Si7La, en el que cristaliza NaLaF<sub>4</sub>, pero el borde L<sub>2,3</sub> de este elemento es de 31 eV, por lo que está en el intervalo donde aparecen los plasmones (hasta 40 eV) y no sería posible adquirir su señal.

También se intentó obtener mapas de concentración de Tm, en las muestras dopadas con este elemento. El borde N<sub>4,5</sub> de este elemento es de 100 eV, pero de una intensidad muy débil y el siguiente borde a utilizar, el M<sub>4,5</sub> es de 1468 eV, que es un potencial muy elevado y podría destruir la muestra bajo el haz de electrones.

#### 4.4.8.1. *Simulación de micrografías TEM*

Se ha simulado la señal EFTEM obtenida en el mapa de concentración de Si realizado en el vitrocerámico 70Si7La obtenido a 520 °C durante 90 h. Para ello, se ha simulado una esfera de lantano cuyo tamaño es igual al de los cristales de NaLaF<sub>4</sub> observados en la micrografía TEM. Se ha añadido a esta simulación de la esfera de lantano, la simulación de una esfera hueca (corteza) de Si de radio interno igual al radio de la esfera de lantano. Se ha recogido la señal EELS teórica del conjunto para diferentes grosores de la corteza de Si (radio externo), con el objetivo de encontrar un valor de grosor de corteza de Si que dé una señal EELS teórica que se ajuste lo mejor posible a la señal EELS experimental de Si.

#### 4.4.9. **Resonancia Magnética Nuclear**

Para la caracterización estructural por RMN se prepararon muestras en polvo de tamaño de grano < 60 µm.

Todos los espectros de RMN fueron recogidos en condiciones de ángulo mágico. La estructura del vidrio precursor y la de los correspondientes

vitrocerámicos se ha caracterizado por RMN de los núcleos que más cambian su entorno en la cristalización: el  $^{19}\text{F}$ , el  $^{27}\text{Al}$  y  $^{23}\text{Na}$ . No se ha analizado el  $^{29}\text{Si}$ , ya que debido a su baja sensibilidad no se iba a poder encontrar diferencias de cambios en su entorno, como pudiera ser la interfase vidrio-cristal. Se ha decidido representar los espectros de los vidrios junto a los de los vitrocerámicos para una mejor comprensión del mecanismo de cristalización.

#### 4.4.9.1. RMN de $^{27}\text{Al}$

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los vidrios y vitrocerámicos 55Si10La y 70Si7La fueron recogidos en un espectrómetro Bruker Avance 800, operando a 208,6 MHz (18,8 T) (Fig.4.6) con una sonda de 3,2 mm. El uso de un campo magnético grande permite minimizar el ensanchamiento de las bandas de resonancia debido a las interacciones cuadrupolares de segundo orden, ya que el spin nuclear del  $^{27}\text{Al}$  es 5/2. La longitud del pulso fue de 1  $\mu\text{s}$  y 1 segundo de tiempo de espera. Fueron acumulados 64 scans con una velocidad de giro de 20 kHz. Se usó una solución 0,1M  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$  como referencia para el desplazamiento químico.

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los vidrios y vitrocerámicos 70Si7LaK fueron recogidos en un espectrómetro Bruker AV 400 WB, en las siguientes condiciones: sonda de 4 mm, 1024 scans, 10  $\mu\text{s}$  pulso, 2 segundos de tiempo de espera. Se usó una solución  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)12\text{H}_2\text{O}$  (-0,4 ppm) como patrón secundario respecto a disolución 0,1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .



Figura 4.4: Espectrómetro Bruker Avance de 800 MHz de la Universidad de Ciencias y Tecnología de Lille (Francia).

#### 4.4.9.2. RMN de $^{19}\text{F}$

El desplazamiento químico del núcleo  $^{19}\text{F}$  es muy sensible a modificaciones en su entorno local [43]. Se han utilizado dos espectrómetros de RMN.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de los vidrios y vitrocerámicos 55Si10La y 70Si7La, y de  $\text{LaF}_3$  puro fueron recogidos en un espectrómetro Bruker ASX 400 operando a 376 MHz (9,4 T) usando una sonda de 2,5 mm. La duración del pulso fue de 1,3  $\mu\text{s}$  y 30 segundos de tiempo de espera. Se acumularon 128 scans a una velocidad de giro de 30 kHz. Esta alta velocidad de giro permite reducir las interacciones homonucleares dipolo-dipolo que son responsables del ensanchamiento de las bandas de resonancia. Se usó  $\text{CaF}_2$  como referencia secundaria con un desplazamiento químico de -0,108 ppm respecto al  $\text{CFCl}_3$  de referencia principal.

Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de los vidrios y vitrocerámicos 70Si7LaK, y 70Si7La-07Tm fueron recogidos en un espectrómetro Bruker AV 400 WB operando a 376 MHz (9,4 T) usando una sonda de 2,5 mm. La duración del pulso fue de 1,6  $\mu\text{s}$  y 30 segundos de tiempo de espera. Se acumularon 256 scans a una velocidad de giro de 30 kHz. Se usaron  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (-152,4 ppm) y  $\text{CaF}_2$  (-0,018 ppm) como referencias secundarias respecto al  $\text{CFCl}_3$ .

#### 4.4.9.3. Síntesis de $\text{NaLaF}_4$

Para el mejor análisis de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio 70Si7La y sus vitrocerámicos, en los que cristaliza  $\text{NaLaF}_4$ , se sintetizó esta fase cristalina, para obtener su espectro RMN de  $^{19}\text{F}$  y compararlo con el del vidrio y vitrocerámicos. Para ello, polvos de NaF y  $\text{LaF}_3$  fueron secados a 150 °C durante 2 h, y mezclados en proporción molar 1:1. Se prensó la mezcla, y la pastilla resultante se sinterizó a 600 °C durante 5 h. Finalmente, se obtuvo  $\text{NaLaF}_4$ , con pequeñas impurezas de NaF (no se muestra el difractograma de rayos-X). Se realizó el espectro RMN de  $^{19}\text{F}$  de esta fase, en un espectrómetro Bruker ASX 400 a 376 MHz (9,4 T), en una sonda de 2,5 mm. Este espectro es de gran utilidad para interpretar los espectros RMN de  $^{19}\text{F}$  de la composición 70Si7La y 70Si7La-07Tm.



#### 4.4.9.4. RMN de $^{23}\text{Na}$

Los espectros de RMN de  $^{23}\text{Na}$  fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker ASX 800 operando a 423,6 MHz (18,8 T). Al igual que el  $^{27}\text{Al}$ , el  $^{23}\text{Na}$  ( $I=5/2$ ) es un núcleo cuadrupolar y el uso de campos magnéticos elevados reduce la anchura de las bandas de resonancia. La longitud del pulso es de 1  $\mu\text{s}$  y 1 segundo de tiempo de espera. Se acumularon 320 scans con una velocidad de giro de 20kHz. Como referencia para el desplazamiento químico se usó una solución 0,1M de NaCl.

#### 4.4.10. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman del vidrio y vitrocerámico 55Si10La-1Tm han sido recogidos a temperatura ambiente en el rango de 100 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  a 632,8 nm de excitación. Las muestras fueron láminas de 2 x 2 cm y 0,5 cm de grosor, aproximadamente.

La calibración del equipo se llevó a cabo utilizando un monocristal de Si (001), a un desplazamiento Raman de 520  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros Raman se han realizado en el Instituto de Fotónica y Nanotecnología de Trento (Italia) en colaboración con el grupo del Prof. Ferrari. Se ha utilizado un equipo Horiba-Jobin-Yvon, LabRam Aramis con un laser de diodo, 46 cm de distancia focal, una red de 1200 planos/mm y un dispositivo CCD.

#### 4.4.11. Absorción de rayos X

Se han recogidos espectros de absorción de rayos-X en muestras en polvo del vidrio 55Si10La y sus vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 h y 40 h, y del vidrio 55Si10La-1Tm y sus vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 h y 40 h. Además de muestras cristalinas de referencia  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  y  $\text{TmF}_3$ . Se han registrado los espectros en los bordes de absorción  $L_3$  de los elementos La y Tm, a 5483 y 8648 eV respectivamente, trabajando en condiciones de transmisión.

El procesamiento de datos se ha llevado a cabo con el programa *Athena* [44]. Una vez obtenidos los espectros del coeficiente de absorción en función de

la energía se sustrae el pre-edge y el fondo (*background*) del post-edge (zona EXAFS, Fig.3.18b), y se normaliza  $\mu(E)$ .

#### 4.4.11.1. Análisis XANES

Si existen cambios de estado de oxidación del La o del Tm aparecerán en esta zona bordes de absorción adicionales, correspondientes a diferentes estados de oxidación, desplazados a mayores energías cuanto mayor es el estado de oxidación. El máximo de la derivada de la función en la zona XANES corresponde a la energía de ionización  $E_0$  del elemento en cuestión. El área y anchura del borde de absorción proporciona información estructural, por lo que el espectro XANES ha sido ajustado con una función suma de una función arco-tangente, una función Lorenziana. El efecto de la divergencia de los Rayos X hace que aparezca una banda ancha, que se ha ajustado con una función Gauss. El resultado del ajuste con estas tres ecuaciones se representa en la Fig.4.5.

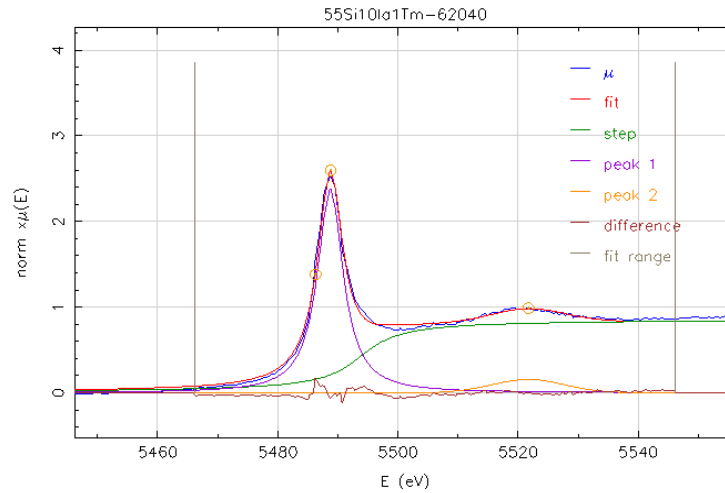


Figura 4.5: Ajuste del borde L3 del La en la muestra 55Si10La-1Tm (620 °C, 40 h) donde se indican las ecuaciones arc-tangente, Lorenziana y Gauss.

#### 4.4.11.2. Análisis EXAFS

Las modulaciones de la zona EXAFS se expresan en función del vector de onda  $k$  del fotoelectrón, según:

$$k = \sqrt{\frac{2\pi}{h} [2m_e(E - E_0)]} \quad (4.36)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $E$  es la energía del fotón de rayos-X,  $E_0$  es la energía de ionización y  $m_e$  es la masa del electrón.  $k$  tiene unidades de  $\text{\AA}^{-1}$ . De esta manera se define la función  $\chi(k)$  como la parte del coeficiente de absorción  $\mu$  correspondiente a las oscilaciones EXAFS, es decir, la diferencia entre el coeficiente de absorción observado  $\mu(k)$  y el coeficiente de absorción del átomo libre  $\mu_0(k)$ , normalizado a éste último (Ec.4.40):

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (4.37)$$

El espectro original  $\mu(E)$  queda de la forma que se muestra en la Fig.4.6a. Es conveniente analizar cómo varían las oscilaciones al darle más peso a  $k$ , desde  $k^1$  hasta  $k^3$ , ya que al darle más peso se enfatizan las oscilaciones más lejanas, pero se aumenta el ruido, por lo que hay que alcanzar un compromiso. El siguiente paso es hacer la transformada de Fourier (FT) de la función  $\chi(k)$  en un rango determinado de  $k$ , de la cual se obtiene la función de distribución radial  $\chi(R)$ , que da información acerca de las distancias del átomo absorbente a sus vecinos, normalmente entre 4 y 5  $\text{\AA}$  y del desorden estructural (Fig.4.6b).

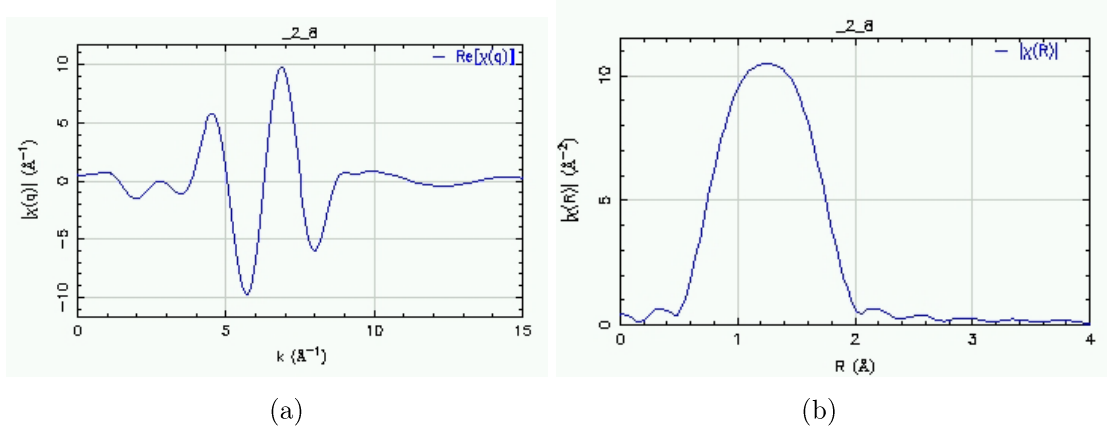


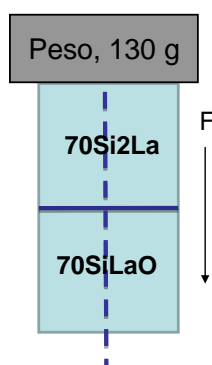
Figura 4.6: (a) Ejemplo de una función  $\chi(k)$  y (b) Función de distribución radial  $\chi(R)$ .

#### 4.5. Estudio de difusión de flúor

Este estudio se ha realizado con los vidrios diseñados en la Tabla 4.2, 70Si2La y 70SiLaO, con flúor y sin flúor, respectivamente.

Se ha cortado una pieza cúbica de cada vidrio, y se ha pulido una de las caras de cada pieza, por las que se unen los dos cubos, el vidrio 70Si<sub>2</sub>La se coloca encima y el vidrio 70SiLaO debajo de éste (Fig.4.7). Se ha sometido al conjunto a tratamientos térmicos a 540 °C y 560 °C durante 40 h, con un peso de 130 g sobre ambas piezas, para maximizar el contacto entre ellas. Previamente se había comprobado mediante DRX que ninguno de los vidrios cristaliza en los tratamientos térmicos desarrollados.

Tras los tratamientos térmicos ambas piezas están unidas. El conjunto se embute en resina y se corta por la mitad de manera que quede a la vista la interfase como indica la Fig.4.7.



*Figura 4.7: Esquema de la posición de los vidrios 70SiLaO y 70Si<sub>2</sub>La para el tratamiento térmico para el estudio de la difusión de F. La línea punteada indica la dirección del corte para el posterior análisis EDX de la interfase.*

La superficie que queda visible se prepara para su análisis por EDX en el microscopio electrónico de barrido SEM Hitachi S2600, bajo las siguientes condiciones: 10kV, 120 µm de apertura de rendijas. Se ha desarrollado el perfil de concentración de flúor en la interfase entre ambos vidrios en función de la distancia, en análisis verticales cada 19,5 µm de distancia. La Fig.4.8 representa la micrografía SEM de la interfase entre ambos vidrios en la que se observan las marcas que ha dejado el haz de electrones sobre la película de carbono que recubre las muestras.

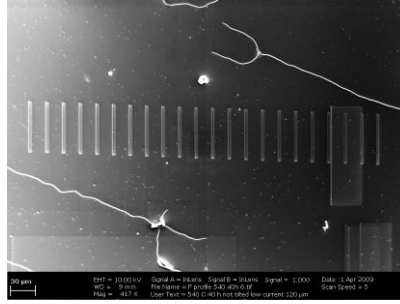


Figura 4.8: micrografía SEM de la interfase entre los vidrios 70SiLaO (izquierda) y 70Si2La (derecha) tras el análisis EDX en perfiles en línea.

El análisis del perfil de concentración de flúor en la interfase entre los dos vidrios se ha evaluado de acuerdo a la segunda Ley de Fick (4.38):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.38)$$

Donde  $C$  corresponde a la concentración de flúor,  $D$  es el coeficiente de difusión del flúor,  $x$  es la distancia y  $t$  el tiempo de tratamiento.

El perfil de concentraciones sigue un patrón como el de la Fig.4.9.

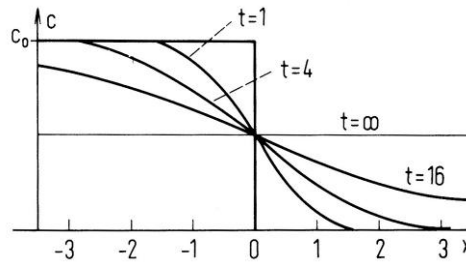


Figura 4.9: Ejemplo de perfil de concentración de un elemento a través de una interfase.

La derivada de esta función (Ec.4.39) presenta un perfil como el de la Fig.4.10.

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \quad (4.39)$$

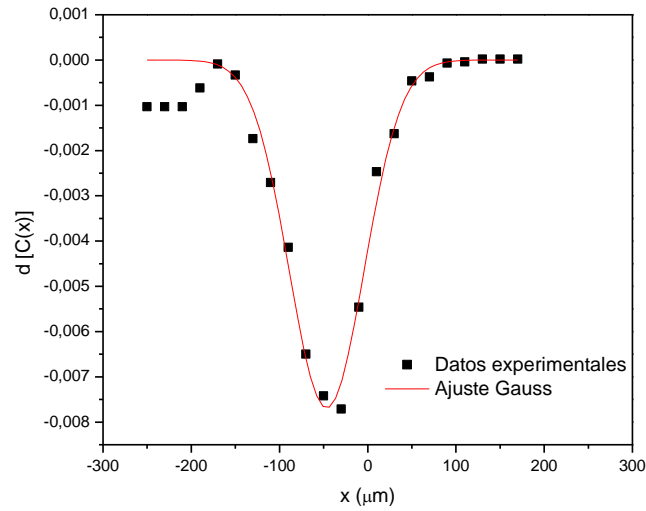


Figura 4.10: Datos experimentales del estudio de difusión de flúor a 540 °C durante 40 h y su ajuste a una función Gauss.

Ajustando la Ec.4.39 a una función Gauss se obtiene el parámetro  $\sigma$ , que está directamente relacionado con el coeficiente de difusión  $D$  de acuerdo a relación de Einstein (Ec.4.38):

$$\sigma^2 = 2Dt \quad (4.40)$$

Donde  $\sigma$  es el desplazamiento medio y da una medida de la distancia de propagación de un elemento en la dirección  $x$  a través de la difusión en un tiempo  $t$ .

Por tanto, a partir de este procedimiento se han podido calcular los coeficientes de difusión de flúor a 540 y 560 °C en la matriz del vidrio 70Si7La.

## 4.6. Caracterización óptica

### 4.6.1. Espectroscopía de absorción y parámetros Judd-Ofelt

Se han obtenido espectros de absorción de los vidrios y vitrocerámicos 55Si10La-1Tm, 55Si10La-05Eu, 70Si7La-07Tm, 70Si7LaK-Tm/Yb, 70Si7LaK-Eu/Yb.

De acuerdo a la teoría de Judd-Ofelt [45,46], la intensidad de una banda de absorción puede ser analizada en términos de su fuerza del oscilador, definida como:

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{1}{c \cdot d} \cdot A \right] \quad (4.41)$$

Donde  $c$  es la concentración de lantánido en mol/dm<sup>3</sup>,  $d$  el paso óptico y  $A$  la absorbancia. En la práctica, el espectro de absorbancia se transforma en una función de  $f$  dependiente del número de onda  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) y se calcula el área de cada banda, correspondiente a una transición electrónica  $J \rightarrow J'$ . Cada una de las absorciones desde un estado inicial  $J$  a un estado excitado  $J'$ , de energía  $h\nu$ , en un medio de índice de refracción  $n$ ,  $f$  se relaciona con los tres parámetros de Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$  según:

$$f = \frac{8\pi^2 c \nu (n^2 + 2)^2}{27 h n (2J + 1)} \left[ \Omega_2 \|U^2\| + \Omega_4 \|U^4\| + \Omega_6 \|U^6\| \right] \quad (4.42)$$

Donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $h$  es la constante de Planck,  $J$  es el momento angular total del nivel fundamental, (por ejemplo,  $J = 6$  para el Tm<sup>3+</sup>),  $\|U^\lambda\|$  son los operadores tensor reducidos, que para las transiciones del Tm<sup>3+</sup> se han tomado del trabajo de Reisfeld y Boehm [47]. Los parámetros  $\Omega_\lambda$  son determinados al ajustar los datos experimentales de fuerza del oscilador  $f$  a la Ec.4.42 en un análisis de mínimos cuadrados. Estos tres parámetros aportan información relacionada con los efectos de corto alcance del entorno donde se encuentra el ión lantánido, como son la asimetría y la covalencia.

#### 4.6.2. Espectroscopía de emisión y luminiscencia

Los espectros de emisión han sido obtenidos en diferentes equipos y condiciones experimentales, dependiendo del ión que se quería excitar y el intervalo de emisión que se quería estudiar. A continuación se detalla el procedimiento experimental desarrollado en cada composición.

- *55Si10La-1Tm y 70Si7La-07Tm*

A 488 nm de excitación (láser de Ar), se han obtenido espectros de emisión en el intervalo 550-850 nm en los vidrios y vitrocerámicos de estas composiciones.

A 476 nm de excitación (láser de Ar) se han obtenido espectros de emisión y curvas de decaimiento de la luminiscencia del  $\text{Tm}^{3+}$  a 651 nm, 665 nm y 790 nm de emisión en el vidrio y vitrocerámico 55Si10La-1Tm, usando 10 mW de potencia de excitación.

A 790 nm de excitación con un láser con un pulso de femptosegundos de Ti:zafiro, bombeado con un láser de diodo Verdi V de Nd:YVO4 a 532 nm, se han obtenido espectros up-conversion en el intervalo 425-575 nm en el vidrio y vitrocerámico 55Si10La-1Tm. Se han utilizando potencias de excitación de 60 a 290 mW, y en el intervalo 350-700 nm en el vidrio y vitrocerámico 70Si7La-07Tm, a 300 mW de potencia de excitación.

- *55Si10La-05Eu*

A 488 nm de excitación (láser de Ar), se han obtenido espectros de emisión en el intervalo 525-750 nm del vidrio y vitrocerámico de esta composición.

A 393 nm de excitación, se han obtenido espectros de emisión en el intervalo 400-575 nm, para estudiar la presencia la reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ , al pasar del vidrio y vitrocerámico.

- *70Si7La-Tm/Yb*

A 790 nm de excitación (láser con un pulso de femptosegundos de Ti:zafiro, bombeado con un láser de diodo Nd:YVO4 a 532 nm), se han obtenido espectros up-conversion en el intervalo 400-700 nm, utilizando potencias de excitación de 200 a 500 mW.

- *70Si7LaK-Tm/Yb*

A 488 nm de excitación (láser de Ar), se han obtenido espectros de emisión en el intervalo 550-850 nm del vidrio y vitrocerámico de esta composición.

A 980 nm de excitación (láser continuo de diodo), se han obtenido espectros up-conversion del vidrio y un vitrocerámico de esta composición, a partir de la excitación del  $\text{Yb}^{3+}$ , en los intervalos de emisión 460-500 nm y 640-700 nm utilizando de 100 a 460 mW de potencia de excitación.



A 476 nm de excitación (láser de Ar), se ha estudiado el fenómeno inverso a la transferencia de energía que se produce del  $\text{Yb}^{3+}$  al  $\text{Tm}^{3+}$ , y que en este caso se transfiere del  $\text{Tm}^{3+}$  al  $\text{Yb}^{3+}$  (*back energy transfer*). Se han obtenido espectros de emisión de 950-1300 nm utilizando 560 mW de potencia de excitación, y sus correspondientes curvas de decaimiento de la luminiscencia a 980 nm y a 1200 nm del vidrio y el vitrocerámico. También se han obtenido a esta longitud de onda de excitación espectros de emisión de 630 a 690 nm, utilizando 560 mW de potencia de excitación, y su curva de decaimiento de la luminiscencia a 653 nm.

- *70Si7LaK-Eu/Yb*

A 980 nm de excitación (láser continuo de diodo), se ha obtenido el espectro up-conversion del vitrocerámico de esta composición, a partir de la excitación del  $\text{Yb}^{3+}$ , en los intervalos de emisión 450-700 nm, utilizando de 700 mW de potencia de excitación.

A 514 nm de excitación (láser de Ar), se han obtenido espectros de emisión en los intervalos 940-1140 nm y 570-720 nm, utilizando 700 mW de potencia de excitación, y sus correspondientes curvas de decaimiento de la luminiscencia a 980 nm y a 615 nm del vidrio y el vitrocerámico.

- *40Si10Y-0,1Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb, 40Si10Y-0,3Er/3Yb*

A 980 nm de excitación (láser continuo de diodo), se han obtenido los espectros up-conversion de estos vidrios y vitrocerámicos, en el intervalo 400-700 nm, y el decaimiento de la luminiscencia a 545 nm, utilizando una potencia de excitación de 300mW. Además se han recogido espectros de emisión completos, desde 400 a 1700 nm, utilizando un fotodetector InGaAs para recoger las emisiones en el infrarrojo.

A 980 nm se ha recogido el espectro de emisión en el infrarrojo (1400-1700 nm) del vidrio y vitrocerámico 40Si10Y-0,1Er.

A 378 nm de excitación (lámpara de Xe), se han obtenido espectros de emisión del  $\text{Er}^{3+}$  en el vidrio y vitrocerámico 40Si10Y-0,1Er, en el intervalo 400-700 nm, con una potencia de excitación de 300 mW.

Colocando un potenciómetro justo delante de la muestra antes de cada medida de emisión se mide la potencia que incide sobre ella, de manera que es posible registrar la intensidad de luz de una determinada longitud de onda en

función de la potencia del láser. Con este procedimiento se ha estudiado la dependencia de la intensidad en el azul (450-480 nm) en función de la potencia del láser a 790 y 980 nm de excitación. De acuerdo a la ecuación (Ec.4.43), la pendiente de la recta que une los datos experimentales corresponde al número de fotones  $n$  involucrados en el proceso de emisión a la longitud de onda utilizada, según:

$$I_{em} \propto (I_{ex})^n, \quad (4.43)$$

Donde  $I_{em}$  es la intensidad de emisión,  $I_{ex}$  es la intensidad de excitación, directamente proporcional a la potencia de bombeo del láser, y  $n$  es el número de fotones absorbidos por fotón emitido. Al representar gráficamente  $\log(I_{em})$  frente a  $\log(\text{Potencia láser})$  se obtiene una recta, cuya pendiente es  $n$ .

#### 4.7. Intercambio iónico

Los intercambios iónicos en el vidrio 70Si7La-07Tm y su vitrocerámico obtenido a 540 °C durante 100 h se han desarrollado a 325 °C durante 30 min en una disolución de 98,5%  $\text{AgNO}_3$ /1,5%  $\text{AgNO}_3$  como baño fundido. Adicionalmente, para el vitrocerámico se llevó a cabo otro intercambio iónico durante 2 h a 325 °C. Las guías de onda resultantes se han caracterizado por espectroscopía *m-line*.(Apartado 3.17).

#### 4.8. Determinación del perfil de índice de refracción en las guías de onda

El perfil de índice de refracción representa la distribución de cada uno de los modos ópticos en el interior de la guía de onda. Se ha seguido el método de WKB [48], el cual es muy apropiado para guías de onda planares.

Una vez determinados los índices de refracción correspondientes a cada modo para una longitud de onda determinada, se ajustan estos modos a curvas de tipo Gauss, super Gauss, exponencial y erfc, obteniéndose gráficas como las de la Fig.4.11a.

Donde  $n_0$  es el índice de refracción del material original (antes del intercambio iónico),  $d$  es la profundidad de penetración de  $\text{Ag}^+$  al hacer el

intercambio iónico y  $\Delta n$  representa el cambio de índice de refracción,  $\Delta n = (n_s - n_0)$ , donde  $n_s$  es el índice de refracción en la superficie de la muestra.

Estos ajustes nos proporcionan los valores de  $n_s$  y  $d$ . Del valor de  $d$  se deduce el coeficiente de difusión del ión  $\text{Ag}^+$  en el material en las condiciones de intercambio iónico estudiadas.

Sin embargo, es más visual la representación de la Fig.4.11b, la cual indica la trayectoria de cada uno de los modos a través de la guía, y a la que se llega a partir de los parámetros  $b$  y  $v$ , siendo estos la constante de propagación normalizada y la frecuencia normalizada, respectivamente.

$$b = \frac{N_m^2 - n_s^2}{2n_s \Delta n} \quad (4.44)$$

$$v = kd(2n_s \Delta n)^{1/2} \quad (4.45)$$

Siendo  $k$  una constante. Representando las curvas  $b$ - $v$  [48], finalmente se llega a la distribución de los diferentes modos por el interior de la guía (Fig.4.11b).

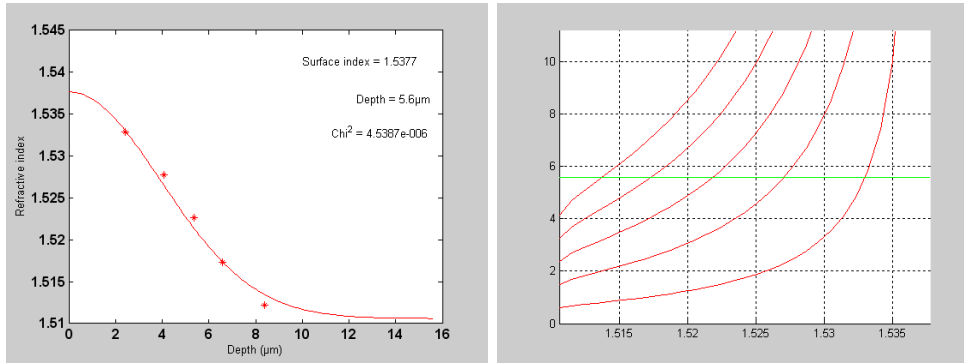


Figura 4.11: (a) perfil de los modos ópticos, ajustado a una curva Gauss. (b) Distribución de los modos ópticos a lo largo de la guía de onda.

#### 4.9. Perfil de concentraciones en una guía de onda

Para visualizar el intercambio iónico, se ha realizado un perfil de la concentración de Na y Ag en profundidad del corte transversal de la guía de onda obtenida a partir de el vitrocerámico 70Si7La-07Tm (540 °C, 100 h) obtenida durante 2 h de intercambio iónico a 325 °C. Se ha utilizado un microscopio FE-SEM Hitachi S-4700. La Fig.4.12 muestra la micrografía de SEM del corte transversal de la guía. A la izquierda se encuentra la parte más

superficial de la guía y a la derecha la más interna. Las líneas en las que se ha desarrollado el análisis químico por EDX también se muestran en la figura.

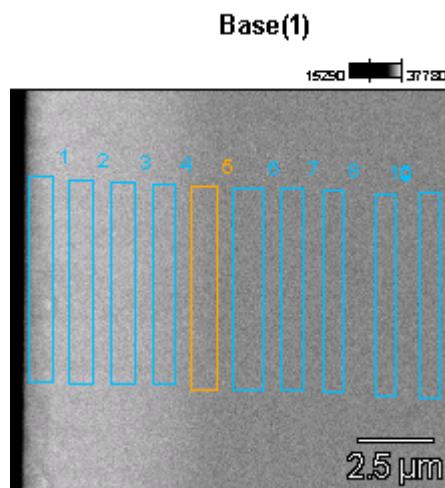


Figura 4.12: Micrografía SEM ( $\times 6000$ , 20keV) del corte transversal de la guía de onda obtenida a partir del vitrocerámico 70Si7La-07Tm ( $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 100 h) obtenida durante 2 h de intercambio iónico a  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las líneas corresponden a las zonas donde se ha realizado el análisis químico por EDX desde la superficie (línea 1) hasta zonas más profundas (línea 10).

A partir de los análisis químicos en cada línea de la Fig.4.12 se ha llevado a cabo un estudio de las tensiones generadas en esta guía debido al intercambio iónico  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ .

#### 4.10. Referencias

1. M. Reben, I. Waclawska, Cz. Paluszkievicz, M. Sroda: “Thermal and structural studies of nanocrystallization of oxyfluoride glasses”, J. Therm. Anal.Cal., 2007, 88, 285-289.
2. N. Hémono, G. Pierre, F. Muñoz, A. de Pablos-Martín, M.J. Pascual, A. Durán: “Processing of transparent glass-ceramics by nanocrystallisation of  $\text{LaF}_3$ ”, J. Eur. Ceram.Soc., 2009, 29, 2915-2920.
3. R.E Youngman, M.J Dejneka: “NMR studies of fluorine in aluminosilicate-lanthanum fluoride glasses and glass-ceramics”, J.Am. Ceram. Soc., 2002, 85, 1077-82.
4. M. Sroda, Irene Waclawska, L. Stoch and M. Reben, “DTA/DSC study of Nanocrystallisation in Oxyfluoride glasses”, J. Therm. Anal. Cal., 77, 2004, 193-200.

5. S. Bhattacharyya, Th. Höche, N. Hemono, M. J. Pascual, P.A. van Aken: “Nano-crystallization in  $\text{LaF}_3\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  glass”, *J. Cryst. Growth*, 2009, 311, 4350-4355.
6. F.Liu, E. Ma, D. Chen, Y. Yu, Y. Wang: “Tunable Red-Green Upconversion Luminescence in Novel Transparent Glass Ceramics Containing Er:  $\text{NaYF}_4$  Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 20843-20846.
7. F.Liu, Y. Wang, D. Chen, Y.Yu: “Investigation on crystallization kinetics and microstructure of novel transparent glass ceramics containing  $\text{Nd:NaYF}_4$  nano-crystals”, *Mater.Sci. Eng.B.*, 2007, 136, 106–110.
8. Mukherjee, Zarzycky, Badie, Traverse: “Influence of hydroxyl groups on the crystallisation of lanthanum silicate glasses”, *J. Non-Cryst.Sol.*, 1976, 20, 3, 455-458.
9. M. Avrami: “Kinetics of Phase Change I”, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103-1112.
10. M. Avrami: “Kinetics of Phase Change II”, *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 212-224.
11. A.N. Kolmogorov: “Statistical theory of crystallization of metals”, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Mat.*, 1937, 1, 355–359.
12. W.A. Johnson, R.F. Mehl: “Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth”, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 1939, 135, 416–458.
13. H. Yinnon, D.R. Uhlmann, “Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids”, *J. Non-Cryst. Solid.*, 1983, 54, 3, 253-275.
14. T. Ozawa: “Kinetic Analysis of derivative curves in thermal analysis”, *J. Thermal. Anal.*, 1970, 2, 301-324.
15. H.E. Kissinger: “Variation of Peak Temperature with heating rate in differential thermal analysis”, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1956, 57, 217-221.
16. E.A. Marseglia: “Kinetic theory of crystallization of amorphous materials”, *J. Non-Cryst. Solid.*, 1980, 41, 31-36.

17. K. Matusita, S. Sakka: “Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot”, *J. Non-Cryst. Solid.*, 1980, 38, 741-746.
18. I.W. Donald: “Crystallisation kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC”, *J. Non-Cryst. Solid.*, 2004, 120-6, 345-346.
19. C.S Ray, W. Huang, D.E Day: “Crystallisation kinetics of Lithia silica glass-effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74, 60-66.
20. M.J. Pascual, C.Lara, A. Durán: “Non Isothermal crystallisation kinetics of devitrifying RO-BaO-SiO<sub>2</sub> (R= Mg, Zn) glasses”, *Phys.Chem.Glasses. Eur. J. Glass. Sci. Technol. B*, 2006, 47, 5, 572-581.
21. H. Vogel, “Temperature dependence of viscosity of melts”, *Physik. Z.*, 1921, 22, 645-646.
22. G.S. Fulcher, “Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses”, *J Am. Ceram. Soc.*, 1925, 8, 339-55.
23. G. Tammann, W. Hesse: “Temperature dependence of viscosity of melted supercooled liquids”, *Anorg Chem.*, 1926, 156, 245-7.
- 24 . I. Avramov, A. Milchev: “Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems”, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 104, 253-260.
25. J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan: “Viscosity of glass-forming liquids”, *Proceedings of the National Academy of Sciences U S A*. 106 19780–19784 (2009).
26. J.E. Stanworth: “Physical Properties of Glass”, Claderon Press (Oxford) 1950.
27. I. Avramov: “Viscosity in disordered media”, *J. Non-Cryst.Solid.*, 2005, 351, 3163–3173.
28. C.A. Angell: “Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems”, *J. Non-Cryst. Solid.*, 1991, 131–133, 13-31.
29. M.I Ojovan, W.E Lee: “Fragility of oxide melts as a thermodynamic parameter2”, *Phys. Chem. Glasses.*, 2005, 46, 7–11.

30. K.D Kim, S.H Lee, H.K Ahn: “Observation of nucleation effect on crystallization in lithium aluminosilicate glass by viscosity measurement”, J. Non-Cryst.Solid., 2004, 336, 195–201.
31. P. Scherrer, “Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918, 26, 98-100.
32. J.I. Langford and A.J.C. Wilson, “Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size,” J. Appl. Cryst., 1978, 1, 102-113.
33. A.R. Stokes, A.J.C.:Wilson. “A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: generalization to non-cubic crystals”. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 40, 2, 197, 1944.
34. H. M Rietveld: “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, J. Appl. Cryst., 1969, 2, 65-71.
35. A.G De La Torre, S. Bruque, M.A Aranda: “Rietveld quantitative amorphous content analysis”, J. App. Cryst., 2001, 34, 196-202.
36. Modak, P.;Verma, A.K.;Ghosh, S.;Das, G.P: “Pressure-induced phase transition in tysonite  $\text{La F}_3$ ”, J. Phys.Chem. Solid., 2009, 70, 922-926.
37. W. H Zachariasen: “Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. I.New Structure Types”, Acta Crystallographica, 1949, 1, 265-268.
38. W. H Zachariasen: “Double Fluorides of Potassium or Sodium with Uranium, Thorium or Lanthanum”, J.Am.Chem.Soc., 1948, 70, 2147-2151.
39. W.L Bragg: “Crystal structure of NaF”, Nature,1920, 105, 646-648.
40. M. Horn, C. F. Schwerdtfeger: “Refinement of the structure of anatase at several temperatures”, Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 136, S. 273-281 (1972).
41. Fullprof, J. Rodriguez-Carvajal, Satellite Meeting on Powder Diffraction, Abstracts of the XVth Conference of the International Centre for Diffraction Data, Toulouse, 1990.

42. X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, A. M Dulac, R. Brec : “Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method”.

43 K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, in Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, Pergamon Materials Series, Elsevier Science Ltd (2002).

44. B. Ravel: “Athena User’s Guide”,  
<http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/exafs/>

45. B.R. Judd: Phys. Rev., 1962, 12, 7750–761.

46. G.S. Ofelt: J. Chem. Phys., 1962, 37511–520

47. R.Reisfeld, L. Boehm: “Eigenstates and Radiative transitions probabilities for  $\text{Tm}^{3+}$  ( $4f^{12}$ ) in phosphate and tellurite glasses”, Chem. Phys. Lett., 49, 1, 49-53.

48. Kin Seng Chiang: “Simplified Universal Dispersion Curves for Graded-Index Planar Waveguides Based on the WKB Method”, J.Lightwave Tech., 1995, 13, 2.



## Capítulo 5

---

Vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$



## Capítulo 5: Vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$

La caracterización de los vidrios precursores es el primer paso hacia el estudio de la cristalización y obtención de vitrocerámicos. Por tanto, en este capítulo se expondrán los resultados y la discusión de la caracterización química, térmica y estructural de los cuatro vidrios principales estudiados dentro del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$ . Se analizará la relación estructura-propiedades de cada uno de los vidrios, las diferencias entre ellos y con respecto al correspondiente vidrio dopado y su tendencia a cristalizar las fases de fluoruro deseadas.

A continuación, en el capítulo siguiente se desarrollará el estudio de la cristalización de fases de fluoruros en los cuatro vidrios precursores que da lugar a los vitrocerámicos.

Tras la fusión y colado, los cuatro vidrios obtenidos son transparentes y sin presencia a simple vista de heterogeneidades.

### 5.1. Análisis químico

Los objetivos que se persiguen al analizar químicamente los vidrios obtenidos son, en primer lugar, controlar que los contenidos de óxidos formadores y modificadores son los que se han diseñado y pesado, y de que no hay pérdidas inesperadas por volatilizaciones, y en segundo lugar y de gran importancia, controlar la pérdida de flúor que conlleva la calcinación y fusión de la mezcla vitrificable.

El resultado de los análisis químicos de los cuatro vidrios estudiados se muestra en la Tabla 5.1.

Para los tres vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$  (55Si10La, 70Si7La y 70Si7LaK) se ha expresado el % peso y % mol analizado de  $\text{LaF}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.4.1 del capítulo anterior. En estos tres vidrios, el número de moles de lantano analizado (como  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) es superior al de los moles

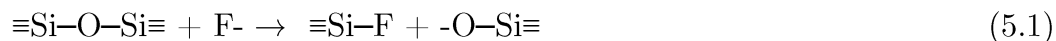
de lantano en  $\text{LaF}_3$ , por lo que en todos los casos existe un excedente de lantano que queda sin estar asociado al flúor y se ha expresado como  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Por el contrario, el análisis químico del vidrio 40Si10Y revela que, el número de moles de ytrio analizado como  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es algo menor que el número de moles de ytrio en  $\text{YF}_3$  calculados a partir del análisis de flúor, es decir, en esta composición el excedente es de flúor. Por tanto, el flúor que no está asociado con Y se ha expresado como NaF, ya que es una segunda fuente de flúor en la composición. Esta composición es la que más flúor contiene inicialmente y la que presenta menor pérdida de este elemento.

El empleo de compuestos fluorados presenta el inconveniente de la volatilidad de los fluoruros. Las composiciones analizadas muestran que durante el proceso de fusión se pierde entre 20 y 40 % en peso de flúor, lo que está de acuerdo con una pérdida del 34 % por volatilización que publica Bocker y col.[1]. El vidrio 40Si10Y es el que presenta una menor pérdida de flúor, 22 %, comparado con el resto de vidrios estudiados. Esta mayor retención de flúor está relacionada con las diferentes relaciones molares entre componentes (ver Tabla 4.1), y con la materia prima portadora de este elemento, que en el caso del vidrio 40Si10Y es  $\text{YF}_3$  y NaF, mientras que en el resto de vidrios es únicamente  $\text{LaF}_3$ .

Es importante destacar que la cantidad de  $\text{LaF}_3/\text{YF}_3$  que queda tras la fusión está entre 4 y 8 % mol (8-16 % peso) en todos los vidrios, y que esta cantidad es la que va a limitar la máxima fracción cristalina alcanzada en los vitrocerámicos. Aunque pueda parecer una cantidad pequeña, está dentro de los contenidos analizados en otros vidrios de oxifluoruro, como los publicados por Reben y col.[2] en vidrios que contienen alrededor de 6 % mol de  $\text{LaF}_3$  y por Bocker y col. [1] para vidrios que contienen entre 3,9 y 6 %mol de  $\text{BaF}_2$ .

La principal razón por la que se lleva un exhaustivo control del contenido real de flúor en los vidrios es por el fenómeno de separación de fases que puede tener lugar. La obtención de vidrios de oxifluoruro transparentes está muy limitada al contenido en flúor, ya que el aumento de fluoruros en la composición aumenta la tendencia del vidrio a la separación de fases, dando lugar a su opacificación. De hecho, los compuestos de flúor se emplean como opacificantes

en la industria de vidrios opales. El ión fluoruro tiene un radio iónico muy parecido al del oxígeno, por lo que puede sustituir parcialmente a éste en la red vítrea. Como el ión flúor sólo dispone de una carga negativa, la continuidad reticular se interrumpe, creando puntos de rotura según:



Próximos a estos *oxígenos no puente* creados se sitúan iones alcalinos. La existencia de oxígenos no puente produce una relajación estructural y una disminución de la tensión superficial. Como consecuencia, se crea una zona más rica en sílice y otra más rica en álcali e iones fluoruro, que llegan a separarse formando dos fases inmiscibles, una de las cuales puede evolucionar hasta la formación de cristales, como se verá más adelante. Por tanto, en mayor o menor medida los vidrios que contiene fluoruros presentan separación de fases y este hecho tiene una gran influencia en la posterior formación de materiales vitrocerámicos.

Tabla 5.1. Composiciones teóricas y analizadas y pérdida de flúor de los vidrios estudiados.

	55Si10La				70Si7La				70Si7LaK				40Si10Y			
Componentes	% Mol teorico	% Mol analizado	% Peso teorico	% Peso analizado	% Mol teorico	% Mol analizado	% Peso teorico	% Peso analizado	% Mol teorico	% Mol analizado	% Peso teorico	% Peso analizado	% Mol teorico	% Mol analizado	% Peso teorico	% Peso analizado
$\text{SiO}_2$	55	55,27	40,11	38,36	70	71,82	55,79	55,69	70	72,79	53,94	55,01	40	43,58	30,73	33,28
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	20,72	24,8	24,09	7	6,87	9,47	8,97	7	5,97	9,15	7,64	25	22,90	32,60	29,52
$\text{Na}_2\text{O}$	15	14,68	11,3	10,60	8	6,79	6,58	5,37	-	-	-	-	18	20,28	14,26	15,90
$\text{K}_2\text{O}$	-	-	-	-	8	8,35	9,99	10,05	16	14,88	19,32	17,67	-	-	-	-
$\text{LaF}_3$	10	6,48	23,8	14,64	7	4,14	18,18	10,49	7	4,77	17,58	11,75	-	-	-	-
$\text{La}_2\text{O}_3$	-	2,85	-	10,63	-	2,03	-	8,02	-	1,59		6,52	-	-	-	-
$\text{NaF}$													7	5,31	3,76	2,81
$\text{YF}_3$													10	7,92	18,65	14,59
F	30	16,42	6,92	4,26	21	11,32	5,29	3,11	21	12,79	5,11	3,5	37	23,71	8,98	6,98
Pérdida de F (% peso)	38				41				31				22			

## 5.2. Caracterización dilatométrica

La Fig.5.1 muestra las curvas dilatométricas de los cuatro vidrios estudiados recocidos. Se ha determinado el  $T_g$ , la temperatura de reblandecimiento dilatométrico  $T_d$ , y del coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ .

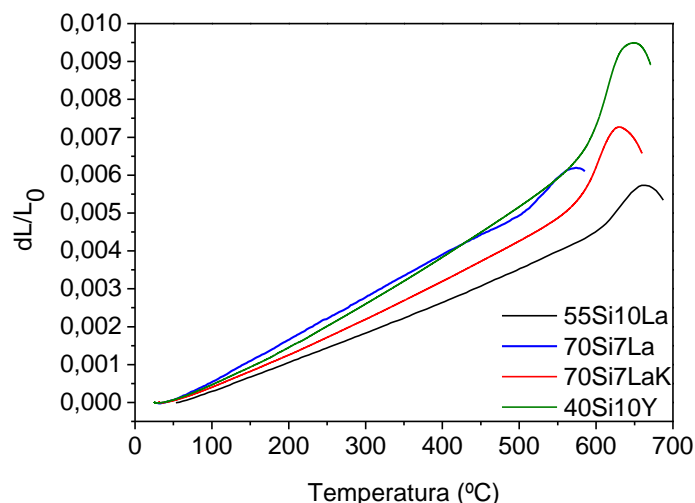


Figura 5.1: Curvas de dilatación térmica de los cuatro vidrios estudiados.

La Tabla 5.2 recoge los valores de  $T_g$ ,  $T_d$ , y  $\alpha$  de los cuatro vidrios estudiados

Tabla 5.2: Características dilatométricas de los cuatro vidrios estudiados.

Características dilatométricas	55Si10La	70Si7La	70Si7LaK	40Si10Y
$T_g \pm 2 \text{ (}^\circ\text{C)}$	598	511	574	585
$T_d \pm 5 \text{ (}^\circ\text{C)}$	664	573	629	648
$\alpha^{100-450^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	8,1	11,2	9,8	11,9

Los menores valores de  $T_g$  y  $T_d$  junto con el aumento del  $\alpha$  en el vidrio 70Si7La respecto al resto de vidrios estudiados indican una estructura vítrea más deformable y más sensible a las variaciones de temperatura a pesar de su elevado contenido en  $\text{SiO}_2$ , debido a un menor contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y principalmente a la presencia de álcali mixto. Este efecto se hace más palpable

al comparar el vidrio 70Si7La con su análogo 70Si7LaK. Se observa un menor valor del  $T_g$  y  $T_d$  y un mayor valor del  $\alpha$  a iguales concentraciones de óxidos formadores de red, pero la presencia de dos óxidos modificadores diferentes, aunque en la misma cantidad, provoca un cambio en la estructura que se traduce en estas diferencias en la propiedades dilatométricas. Cuando un vidrio contiene dos óxidos modificadores, muchas de sus propiedades se desvían de la linealidad, por el llamado *efecto álcali mixto* [3]. Las propiedades más afectadas son aquellas relacionadas con la difusión iónica, como la conductividad, la viscosidad y la durabilidad química. A día de hoy todavía hay controversia sobre el origen de este fenómeno.

El vidrio 40Si10Y es el vidrio que posee un valor más alto de  $\alpha$ , a pesar de que no presenta unos valores de  $T_g$  y  $T_d$  excesivamente bajos. Esto indica un equilibrio en su composición entre los puntos de discontinuidad reticular debido a una mayor proporción de iones modificadores de red y más retención de flúor, con un mayor contenido en alúmina, comparado con el resto de los vidrios. La sustitución de sílice por alúmina no tiene apenas influencia sobre la dilatación, ya que se compensa el aumento de la cohesión reticular con la menor intensidad de campo del ión  $\text{Al}^{3+}$  (0,97) respecto a la del  $\text{Si}^{4+}$  (1,56). Sin embargo, un mayor contenido en alúmina sí influye en los valores de  $T_g$  y  $T_d$ , aumentándolos.

### 5.3. Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Fig. 5.2 muestra las curvas DSC recogidas a 10 K/min de los cuatro vidrios estudiados. También se muestran en dicha figura los valores de temperatura de transición vítrea  $T_g$ , temperatura de inicio de la cristalización  $T_x$  y temperatura de máxima cristalización  $T_c$ , extraídas de acuerdo a lo descrito en la Fig.3.3.

Los valores de  $T_g$  son similares a los obtenidos por dilatometría (ver Tabla 5.2)

El vidrio 55Si10La es el que presenta mayores valores de  $T_g$ , temperatura de inicio de la cristalización  $T_x$  y temperatura de máxima cristalización  $T_c$ , lo que confirma de nuevo una estructura vítrea más rígida que el resto de los



vidrios estudiados, mientras que el vidrio 70Si7La es el que presenta todos estos efectos térmicos a temperaturas más bajas. Los vidrios 55Si10La y 70Si7LaK presentan un único pico de cristalización  $T_c$  bien definido, mientras que en la curva de DSC del vidrio 70Si7La se observa un pequeño pico exotérmico a 580 °C, atribuible a una fase de fluoruro y otro pico a 739 °C correspondiente a fases secundarias distintas a fluoruros. La baja intensidad del pico a 580 °C respecto a los picos exotérmicos de los demás vidrios indica una tasa de nucleación baja.

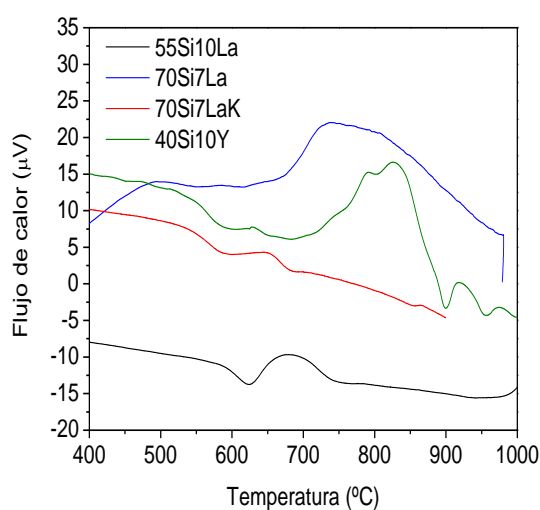


Figura 5.2: Curvas DSC de los cuatro vidrios estudiados recogidas a 10 K/min.

Tabla 5.3: Fenómenos térmicos registrados en las curvas de DSC a 10 K/min de la Fig.5.2.

Fenómenos térmicos	55Si10La	70Si7La	70SiK	40Si10Y
$T_g \pm 7$ (°C)	590	490	531	553
$T_x \pm 9$ (°C)	635	562	588	594
$T_c \pm 9$ (°C)	693	580	652	627

La estabilidad de un vidrio frente a la desvitrificación puede ser estudiada a partir de diferentes parámetros. [4-7]. Para simplificar, se ha tomado la diferencia entre la temperatura de nucleación y la temperatura de transición,  $T_x - T_g$  como medida de la estabilidad del vidrio [8].

*Tabla 5.4: Medida de la estabilidad en los vidrios estudiados.*

Vidrio	55Si10La	70Si7La	70Si7LaK	40Si10Y
$T_x-T_g$	45	72	57	41

Para los vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$ , la diferencia  $T_x-T_g$  aumenta en el sentido  $55\text{Si}10\text{La} < 70\text{Si}7\text{LaK} < 70\text{Si}7\text{La}$  (Tabla 5.4). El vidrio 40Si10Y presenta el valor más bajo de  $T_x-T_g$ . Los vidrios que presentan una mayor tendencia frente a la desvitrificación son por tanto, 55Si10La y 40Si10Y. El vidrio 70Si7La presenta la menor tendencia a cristalizar, lo cual está relacionado con una tasa de nucleación baja.

## 5.4. Viscosidad

El comportamiento reológico ha sido estudiado en los vidrios 55Si10La, 70Si7La y 70Si7LaK. No se ha incluido un estudio de viscosimetría del 40Si10Y, por no pertenecer exactamente al mismo sistema que el resto de vidrios estudiados (vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$ ) y ya que la obtención de este vidrio 40Si10Y estaba orientada desde un principio al estudio de sus propiedades ópticas al ser dopado con iones lantánidos, la caracterización del vidrio base sin dopar se ha considerado meramente complementaria.

### 5.4.1. Determinación de las curvas viscosidad-temperatura

La dependencia de la viscosidad con la temperatura determina el comportamiento de los vidrios en un intervalo de temperatura. En este estudio se han comparado entre sí las curvas viscosidad-temperatura de los tres vidrios estudiados para establecer diferencias estructurales entre ellos.

A partir del análisis de las imágenes proporcionadas por el equipo de microscopía de calefacción (MC) (ver Tabla 3.1), se han determinado las temperaturas correspondientes a los puntos fijos de viscosidad en los tres vidrios estudiados, que se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Temperatura de los puntos fijos de viscosidad de los vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$ .

	Temperatura de los puntos fijos de viscosidad					
	Inicio sinterización $\pm 16$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Máxima sinterización $\pm 9$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Deformación $\pm 10$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Esfera $\pm 13$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Semiesfera $\pm 13$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fluencia $\pm 5$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>55Si10La</b>	775	900	1212	1229	1251	1354
<b>70Si7La</b>	624	708	813	851	1028	1295
<b>70Si7LaK</b>	700	800	880	1000	1254	1389

Cabe resaltar que la temperatura a la que aparecen todos los fenómenos decrece en el sentido  $55\text{Si}10\text{La} > 70\text{Si}7\text{LaK} > 70\text{Si}7\text{La}$ , confirmando los resultados de dilatometría, es decir, por un lado la estructura más rígida y menos sensible a la temperatura en el vidrio 55Si10La respecto a los otros dos vidrios, y por otro el efecto álcali mixto del vidrio 70Si7La, que disminuye la temperatura de todos los fenómenos térmicos respecto a su análogo 70Si7LaK.

Se obtuvieron también los valores viscosidad a determinadas temperaturas mediante los métodos de elongación de fibras y de rotación. Finalmente, representando las viscosidades obtenidas por cada técnica experimental e incluyendo el valor de la viscosidad en el  $T_g 10^{13.5}$  dPa.s, se obtienen las curvas viscosidad-temperatura de los tres vidrios estudiados que se muestran en la Fig.5.3.

Por un lado, se han ajustado los datos experimentales con las ecuaciones de VFT, Avramov y MYEGA (Ecs.4.12-4.14). Se puede observar que los cambios en la composición producen variaciones importantes en la viscosidad. Las tres ecuaciones proporcionan ajustes prácticamente coincidentes. Los parámetros del ajuste se muestran en la Tabla 5.6.

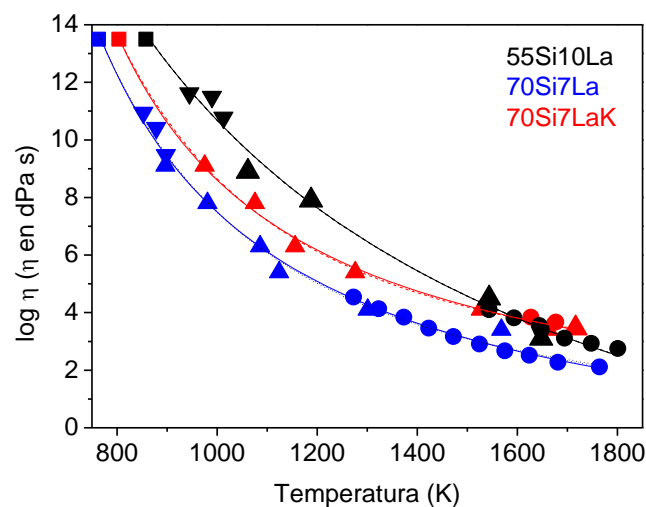


Figura 5.3: Curvas viscosidad-temperatura de los 3 vidrios estudiados a partir de datos experimentales del  $T_g$  (■), Microscopía de calefacción (▲), Elongación de fibras (▼) y Método de rotación (●). Los datos experimentales han sido ajustados a las Ecs.VFT (línea continua), Avramov (línea con guiones) y MYEGA (línea punteada).

Tabla 5.6: Parámetros de ajuste de las ecuaciones de viscosidad 4.12-4.14.

Ecuación	VFT			Avramov			MYEGA		
Parámetros	A	B	C	$\lg \eta_0$	A	$\alpha$	A	B	C
<b>55Si10La</b>	-8,03	19330	32,7	-8,20	21,85	1,0	-8,0	19339	-32,3
<b>70Si7La</b>	-2,2	5896	393	0,62	13,11	2,4	1,33	3789	845
<b>70Si7LaK</b>	-0,7	5273	433	1,42	12,10	2,4	0,12	3211	974

Por otro lado, se han ajustado los datos experimentales de los tres vidrios anteriores con la ecuación de Doremus (Ec.4.15) separadas del resto (Fig.5.4), ya que este modelo exige que se represente la viscosidad en dPa.s (en lugar del logaritmo) frente a la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ . Los parámetros del ajuste se muestran en la Tabla 5.7.

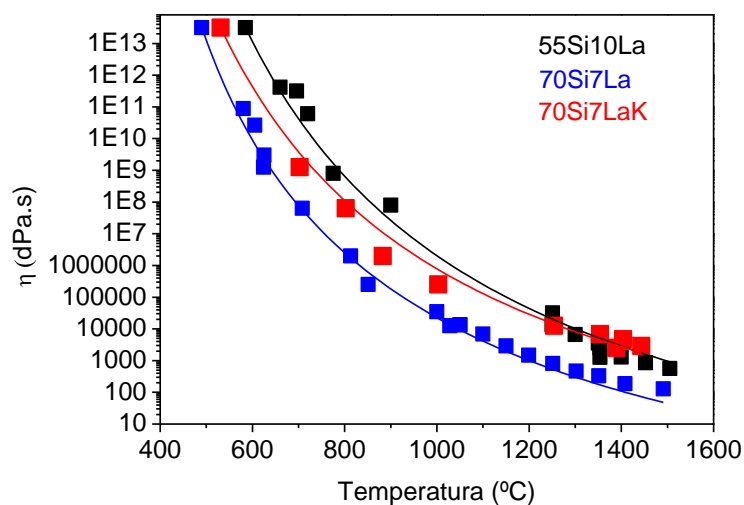


Figura 5.4: Curvas viscosidad-temperatura de los tres vidrios estudiados a partir de datos experimentales obtenidos ajustados al Modelo D.

Tabla 5.7: Parámetros de ajuste de las ecuaciones de viscosidad 4.15.

	Modelo D				
	A	B (kJ/mol)	C	D (kJ/mol)	B+ D(kJ/mol)
<b>55Si10La</b>	$1,8 \cdot 10^{-4}$	320,33	$1 \cdot 10^{-4}$	47,05	367,38
<b>70Si7La</b>	$2,3 \cdot 10^{-4}$	260,97	$1,4 \cdot 10^{-3}$	73,39	334,36
<b>70Si7LaK</b>	$3,7 \cdot 10^{-3}$	236,54	$8,3 \cdot 10^{-3}$	41,106	277,65

El vidrio 55Si10La muestra los valores más altos de viscosidad prácticamente a lo largo de todo el intervalo de temperatura, principalmente debido a su mayor contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver Tabla 5.1). El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  actúa como formador en configuración tetraédrica  $[\text{AlO}_4]$  alternando con grupos  $[\text{SiO}_4]$ , dando cohesión a la red vítrea y reduciendo el número de oxígenos no puente, se aumenta así la viscosidad, especialmente a bajas temperaturas. A partir de 1550 K (1277 °C) la curva de viscosidad del vidrio 55Si10La se sitúa ligeramente por debajo de la del vidrio 70Si7LaK (ver Figs.5.3 y 5.4), debido principalmente al mayor contenido en sílice de este vidrio. La sílice aumenta la viscosidad, especialmente a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas otros componentes pueden subir la viscosidad más de lo que lo hace la sílice.

Este alto valor de la viscosidad en el vidrio 55Si10La es el responsable del alto valor de  $T_g$  de este vidrio, y de que el pico de cristalización en las curvas de

DSC aparezca a temperaturas mayores que las del vidrio 70Si7LaK, ya la temperatura debe ser lo suficientemente alta para que la viscosidad permita la movilidad de los iones para dar lugar a la formación de cristales.

La menor viscosidad del vidrio 70Si7La en todo el intervalo de temperaturas indica la menor estabilidad térmica de la red vítrea de esta composición frente a las otras dos composiciones, ya que la manifestación del *efecto álcali mixto* se hace más importante en aquellas propiedades dependientes de la movilidad de iones modificadores, como es el flujo viscoso. Esto se confirma al comparar los vidrios 70Si7La y 70Si7LaK. Se observa que para una misma relación molar de oxígeno, el vidrio que presenta álcali mixto (70Si7La) es menos viscoso en todo el intervalo de temperatura que su análogo que contiene  $\text{K}_2\text{O}$  como único álcali. Fluegel [9] describió la influencia de la composición en la viscosidad. En general, la adición de alcalinos y alcalinotérreos disminuyen la viscosidad en el orden:  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO} < \text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{O}$ . Varios factores parecen influir, ya que mientras que los iones alcalinotérreos disminuyen la viscosidad con el número atómico, los iones alcalinos se comportan al revés, disminuyendo la viscosidad a números atómicos menores. Esto está de acuerdo con la menor viscosidad del vidrio 70Si7La que la del 70Si7LaK. Además, como el  $\text{Na}^+$  tiene menor radio iónico que el  $\text{K}^+$ , su intensidad de campo es mayor y se une más fuertemente a los oxígenos no puente, debilitando aún más la estructura del fundido. De ahí que la viscosidad disminuya al sustituir la mitad del  $\text{K}_2\text{O}$  en el vidrio 70Si7LaK por  $\text{Na}_2\text{O}$  en el vidrio 70Si7La. Fluegel [9] concluye en su modelo, que el efecto de disminución de la viscosidad con el efecto álcali mixto no es causado por las interacciones álcali-álcali, sino principalmente por las interacciones sílice-álcali.

#### 5.4.2. Energía de activación del flujo viscoso

La Tabla 5.8 muestra las energías de activación en el  $T_g$  de cada uno de los tres vidrios estudiados, de acuerdo a la Ec. 4.17.

Tabla 5.8: Energías de activación del flujo viscoso en el  $T_g$ .

Vidrio	55Si10La	70Si7La	70Si7LaK
$T_g$ (K)	871	784	825
$lg \eta_0$ (Ec. Avramov) (Tabla 5.6)	-8,20	0,62	1,42
$E_\eta(T_g)$ (kJ/mol)	296,3	199,3	220,0

La Fig.5.5 representa la dependencia con la temperatura de las energías de activación del flujo viscoso de los tres vidrios estudiados, en base a la Ec. 4.18.

La energía de activación necesaria para fluir aumenta a menores temperaturas y decrece en el sentido  $55\text{Si}10\text{La} > 70\text{Si}7\text{LaK} > 70\text{Si}7\text{La}$ . Hay que destacar que la  $E_\eta$  varía menos con la temperatura en el vidrio 55Si10La que el resto de los vidrios, tiene un comportamiento más lineal, muy diferente del vidrio 70Si7La en el que la  $E_\eta$  decrece más deprisa con la temperatura. Como se explicará más adelante, esto tiene su origen en la fragilidad cinética de los vidrios.

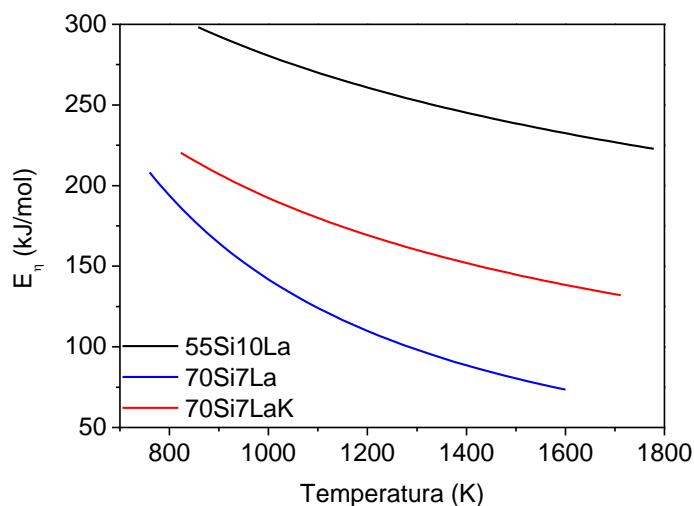


Figura 5.5: Energía de activación del flujo viscoso en función de la temperatura para los tres vidrios estudiados calculada a partir de la ecuación 4.20.

De acuerdo con Ojovan [10] en base al modelo de Doremus para la viscosidad (Ecs.4.15 y 4.20), la constante B representa la energía de activación a altas temperaturas  $Q_L$ , correspondiente al movimiento de iones a posiciones adyacentes, mientras que la suma de los parámetros  $B + D$  representa la energía de activación a bajas temperaturas  $Q_H$ . De acuerdo a los parámetros del ajuste del modelo de Doremus representados en la Tabla 5.6,  $Q_L$  y  $Q_H$  disminuyen en el sentido:  $55\text{Si}10\text{La} > 70\text{Si}7\text{La} > 70\text{Si}7\text{LaK}$ . Es decir, existe una ligera discrepancia entre los vidrios  $70\text{Si}7\text{La}$  y  $70\text{Si}7\text{LaK}$  respecto a la energía de activación de flujo viscoso que se observa en la Fig.5.6, en la que el vidrio  $70\text{Si}7\text{LaK}$  presenta un comportamiento reológico intermedio entre el vidrio  $55\text{Si}10\text{La}$  y el  $70\text{Si}7\text{La}$ .

### 5.4.3. Fragilidad cinética

Con objeto de clasificar el carácter energético de fundidos, Angell introdujo el término de fragilidad cinética  $m$ , expresado en la Ec.(4.19). Para una red de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{GeO}_2$ , se tiene un valor  $m \approx 17$  y para un vidrio “frágil”, como un fundido de nitrato,  $m \approx 100$ . A partir de la representación de Angell en la Fig.5.6, se observa que el vidrio  $55\text{Si}10\text{La}$  es el que presenta un comportamiento más lineal, mientras que los vidrios  $70\text{Si}7\text{La}$  y  $70\text{Si}7\text{LaK}$  se alejan más de la linealidad. Este comportamiento se confirma al obtener los parámetros  $m$  de fragilidad cinética, que disminuye en el sentido  $70\text{Si}7\text{La} > 70\text{Si}7\text{LaK} > 55\text{Si}10\text{La}$ , lo que está de acuerdo con los datos de dilatometría y viscosidad anteriores. Es decir, el vidrio  $55\text{Si}10\text{La}$  presenta un carácter de vidrio fuerte, mientras que los vidrios  $70\text{Si}7\text{La}$  y  $70\text{Si}7\text{LaK}$  son de carácter más débil.

Ojovan [11] también da una medida de la fragilidad  $R_D$  a partir de los parámetros de la ecuación de Doremus para la viscosidad (Ec.4.20) representados en la Tabla 5.6. La Tabla 5.9 muestra los valores de  $R_D$ , que aumentan en el sentido  $55\text{Si}-10\text{La} < 70\text{Si-K} < 70\text{Si-7La}$ . Es decir, para el cálculo de la fragilidad cinética existe un acuerdo entre el modelo de la ecuación de Avramov y el de Doremus. Ambas ecuaciones presentan al vidrio  $55\text{Si}10\text{La}$  como el vidrio más fuerte, al vidrio  $70\text{Si}7\text{La}$  como el más frágil y al vidrio  $70\text{Si}7\text{LaK}$  como un vidrio intermedio entre ambos.



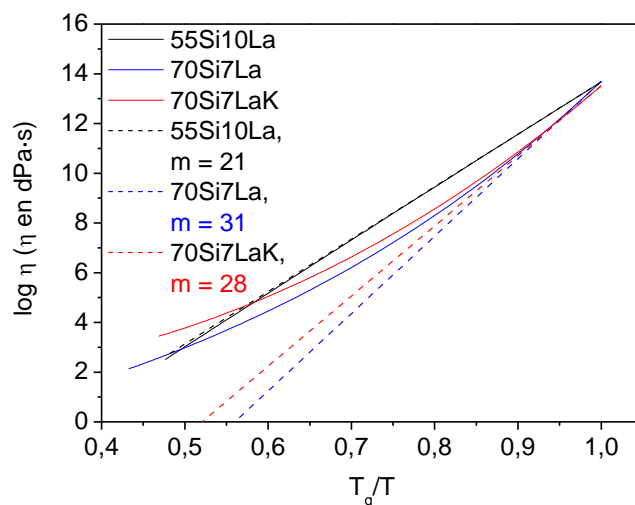


Figura 5.6: Ajuste de Avramov (línea continua) y su recta tangente en el  $T_g$  (línea punteada) para los tres vidrios estudiados. Se indica la pendiente  $m$  de la recta tangente.

Tabla 5.9: Valores de  $R_D$  de los tres vidrios estudiados.

Vidrio	55Si10La	70Si7La	70Si7LaK
$R_D$	1,15	1,28	1,17

Por tanto, de los resultados de viscosidad se puede concluir que el vidrio 55Si10La se comporta como un vidrio fuerte, es decir, es un vidrio que cambia poco su estructura con aumentos de temperatura y su energía de activación de flujo viscoso es poco sensible a los cambios de temperatura. Por el contrario, el vidrio 70Si7La se comporta como un vidrio frágil, que posee una estructura más débil y en el que la energía de activación de flujo viscoso es muy sensible a la temperatura. Este comportamiento es atribuible nuevamente al efecto de álcali mixto que presenta este vidrio en su composición. El vidrio 70Si7LaK mantiene un comportamiento intermedio entre los dos vidrios anteriores en cuanto a la viscosidad, energía de activación  $E_\eta$  y fragilidad cinética.

## 5.5. Dopado con iones lantánidos

Todos los vidrios han sido dopados con determinados iones lantánidos, en las cantidades que se mostraban en el capítulo anterior en la Tabla 4.2. Tras el

colado, los vidrios dopados obtenidos son transparentes y sin presencia a simple vista de heterogeneidades. A pesar de que las cantidades de dopante que se añaden son muy pequeñas, máximo un 1 % mol, se observa en los vidrios recién colados, donde el grosor de la pieza es de 1-2 cm ligeras coloraciones que los vidrios sin dopar no presentaban. Por ejemplo, en los vidrios dopados con  $\text{Tm}^{3+}$  se observa una coloración ligeramente verde, más intensa cuanto mayor es su concentración.

En primer lugar, con el objetivo de estudiar la influencia de la adición de iones lantánidos en la estructura de los vidrios y en su posterior cristalización, se ha llevado a cabo una caracterización térmica y estructural de los siguientes vidrios:

55Si10La dopado con 1 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ : 55Si10La-1Tm.

70Si7La dopado con 0,1, 0,5 y 0,7 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ : 70Si7La-01Tm, 70Si7La-05Tm y 70Si7La-07Tm.

40Si10Y dopado y co-dopado con 0,1 % mol  $\text{ErF}_3$ , 0,5 % mol  $\text{ErF}_3/2,5$  % mol  $\text{YbF}_3$  y 0,3 % mol  $\text{ErF}_3/3$  % mol  $\text{YbF}_3$ : 40Si10Y-01Er, 40Si10Y-05Er/2,5Yb y 40Si10Y-03Er/3Yb, respectivamente.

A continuación, una vez comprendida la influencia de los dopantes en la estructura de los vidrios y en el desarrollo de vitrocerámicos, y ante el abanico tan amplio de posibilidades de dopado con iones lantánidos, este estudio se completó con la caracterización óptica, no sólo de los vidrios anteriores, sino de los siguientes vidrios adicionales:

1) 55Si10La dopado con 0,5 % mol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ : 55Si10La-05Eu.

2) 70Si7La co-dopado con 0,2 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3/0,5$  % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 70Si7La-Tm/Yb.

3) 70Si7LaK co-dopado con 0,2 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3/0,5$  % mol  $\text{YbF}_3$  y co-dopado con 0,2 % mol  $\text{Eu}_2\text{O}_3/0,255$  % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : 70Si7LaK-Tm/Yb y 70Si7LaK-Eu/Yb, respectivamente.

La caracterización térmica y estructural de estos últimos vidrios no ha sido tan exhaustiva como en los anteriores, ya que fueron obtenidos con fines basados en sus propiedades ópticas. Los resultados de esta caracterización óptica

se desarrollarán en los siguientes capítulos junto con los correspondientes vitrocerámicos, para una mejor comparativa y comprensión.

### 5.5.1. Análisis químico

Se ha analizado la composición de los vidrios 55Si10La dopado con 1 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (55Si10La-1Tm) y 70Si7La dopado con 0,7 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (70Si7La-07Tm). Debido a la elevada cantidad de muestra necesaria para el análisis químico de los vidrios, y dado que se espera que la adición de dopantes tenga un efecto similar en todas las composiciones, principalmente en lo que a la pérdida de flúor se refiere, se priorizó el análisis de los vidrios mencionados frente al resto.

La Tabla 5.10 muestra los porcentajes teóricos y analizados de los dos vidrios seleccionados. Lo más relevante es que se pierde menos flúor en los vidrios dopados que en los que no están dopados, entre 11 y 16 % en peso de flúor de diferencia. Esta mayor retención de flúor tendrá mucha influencia en la estructura y propiedades de los vidrios dopados frente a los no dopados.

Para analizar el efecto que tiene la adición de iones lantánidos en la estructura del vidrio, se va a comparar cada vidrio dopado con su vidrio homólogo sin dopar, a través de las curvas dilatométricas, curvas DSC y las curvas viscosidad-temperatura.

### 5.5.2. 55Si10La dopado con 1% mol de $\text{Tm}_2\text{O}_3$ : 55Si10La-1Tm

#### 5.5.2.1. Dilatometría

La Fig.5.7 muestra las curvas dilatométricas del vidrio dopado 55Si10La-1Tm y para su mejor comparación también se incluye la curva correspondiente al vidrio sin dopar 55Si10La. La Tabla 5.11 muestra las características dilatométricas correspondientes a los dos vidrios. El  $T_g$  obtenido es 622 °C, es decir, 24 °C mayor que el vidrio sin dopar. El valor de  $T_d$  también es mayor en el vidrio dopado, y el coeficiente  $\alpha$  es ligeramente superior.

Tabla 5.10: Composiciones teóricas y analizadas y pérdida de flúor de los principales vidrios dopados estudiados.

	55Si10La-1Tm		70Si7La-07Tm	
Componentes	% Peso teórico	% Peso analizado	% Peso teórico	% Peso analizado
$\text{SiO}_2$	38,35	37,80	53,85	53,54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,67	22,03	9,14	7,82
$\text{Na}_2\text{O}$	10,79	10,14	6,35	5,95
$\text{K}_2\text{O}$	-	-	9,65	9,08
$\text{LaF}_3$	22,72	16,53	17,55	13,64
$\text{La}_2\text{O}_3$		7,90		5,52
$\text{F}$	6,61	4,81	5,10	3,97
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	4,47	3,63	3,46	2,72
Pérdida de F (%peso)	27		22	

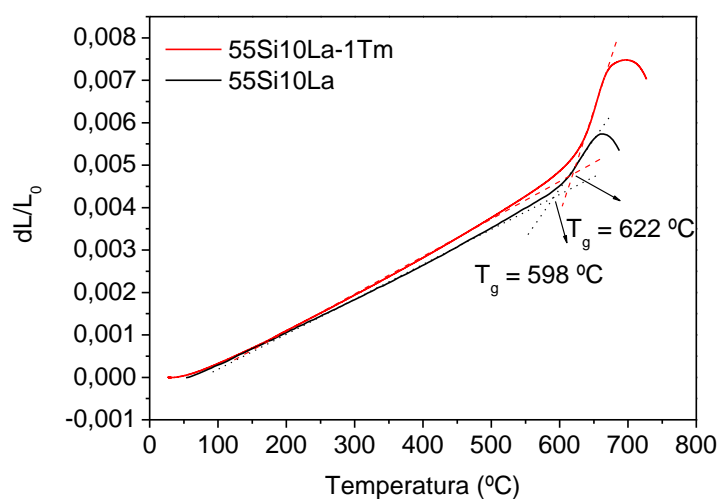


Figura 5.7: Curvas de dilatación térmica de los vidrios 55Si10La y 55Si10La-1Tm.

Tabla 5.11: Características dilatométricas de los vidrios 55Si10La y 55Si10La-1Tm.

Características dilatométricas	55Si10La	55Si10La-1Tm
$T_g \pm 2$ (°C)	598	622
$T_d \pm 5$ (°C)	641	695
$\alpha^{100-450^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6} \pm 0,1$ (K <sup>-1</sup> )	8,1	8,8

Este aumento en los valores de  $T_g$  y  $T_d$  con la adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  parece contradictorio con una mayor retención de flúor, que induciría la despolimerización de la red vítrea, produciendo el efecto contrario. Sin embargo, el  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  parece comportarse como un óxido intermedio (similar a la alúmina), aportando iones oxígeno a la red vítrea, haciéndola más polimerizable. Sroda [12] también observó un aumento de 20 °C en el valor del  $T_g$  al añadir 1% mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a un vidrio de oxifluoruro que también contiene  $\text{LaF}_3$ . Como se verá más adelante, la adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  modifica la extensión de la separación de fases en el vidrio respecto al vidrio sin dopar, lo cual ha sido observado previamente por otros autores [13], afectando también a las propiedades dilatométricas.

#### 5.5.2.2. DSC

La Fig.5.8a muestra la curva de DSC del vidrio 55Si10La-1Tm obtenida a 10K/min. Para su comparación, se ha incluido también en esta figura la curva DSC del vidrio no dopado 55Si10La a la misma velocidad de calentamiento.

El vidrio dopado 55Si10La-1Tm presenta un  $T_g$  de 608 °C, aproximadamente 20 °C superior a la determinada por DSC en el vidrio no dopado (585 °C) (Tabla 5.3). El vidrio 55Si10La-1Tm presenta un pico exotérmico a 752 °C correspondiente a un proceso de cristalización, que lleva asociado una temperatura  $T_x$  de inicio de este proceso, a 679 °C. El pico de cristalización de  $\text{LaF}_3$  aparecía en el vidrio no dopado a 693 °C, y el  $T_x$  a 635 °C, ambas temperaturas menores que las encontradas para el vidrio dopado. Esto indica que la adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  aumenta la temperatura correspondiente al proceso de cristalización, es decir, la tendencia del vidrio dopado a cristalizar es menor que la del vidrio sin dopar. El parámetro de estabilidad frente a la

desvitrificación  $T_x$ - $T_g$  del vidrio 55Si10La-1Tm es 71, mayor que el que se calculó para el vidrio no dopado, 55 (Tabla 5.4).

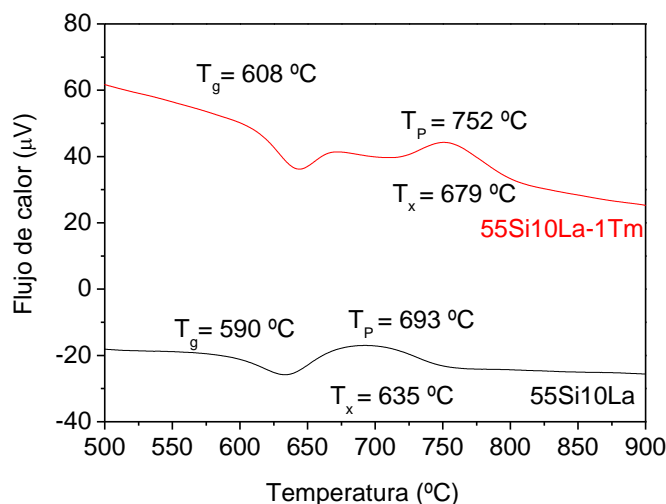


Figura 5.8: Curva DSC de los vidrios 55Si10La-1Tm (rojo) y 55Si10La (negro) recogidas a  $10\text{K/min}$ .

### 5.5.2.3. Viscosidad

La curva viscosidad-temperatura del vidrio dopado 55Si10La-1Tm se muestra en la Fig.5.9. Los datos experimentales han sido ajustados a las ecuaciones VFT (Ec.4.12) y de Avramov (Ec.4.13), y los parámetros de dichos ajustes se representan en la Tabla 5.12. Por comparación, también se muestra la curva del vidrio sin dopar.

La curva viscosidad-temperatura del vidrio dopado 55Si10La-1Tm transcurre por debajo de la correspondiente al vidrio sin dopar prácticamente en todo el intervalo de temperaturas, salvo desde el  $T_g$  hasta  $960\text{ K}$  ( $687^{\circ}\text{C}$ ), lo que está de acuerdo con el valor de  $T_g$  más alto en el vidrio dopado. Sroda [12] hace alusión a la disminución de viscosidad a altas temperaturas que produce la adición de algunos lantánidos y en particular, en sus vidrios estudiados, que contienen también  $\text{LaF}_3$ , observa un aumento de la viscosidad a bajas temperaturas respecto al vidrio no dopado, de forma similar al expuesto en la Fig.5.9. Sroda recoge en su trabajo que los iones lantánidos, como el  $\text{Er}^{3+}$  pueden participar en la red vítrea de una manera similar al  $\text{Al}^{3+}$ , y que debido a su radio más grande tiene una energía de enlace menor con el oxígeno, lo que

contribuiría a disminuir la viscosidad a temperaturas altas. La menor viscosidad del vidrio 55Si10La-1Tm, frente a la del vidrio 55Si10La también está relacionada con el efecto fluidificante que da la mayor cantidad de flúor en el vidrio dopado frente al no dopado.

La variación de la energía de activación del flujo viscoso  $E_\eta$  con la temperatura de ambos vidrios se muestra en la Fig.5.10. Se observa que el vidrio no dopado muestra una energía de activación superior a la del vidrio dopado, y que sigue un comportamiento más lineal, mientras que la dependencia de la  $E_\eta$  con la temperatura en el vidrio 55Si10La-1Tm es más acusada.

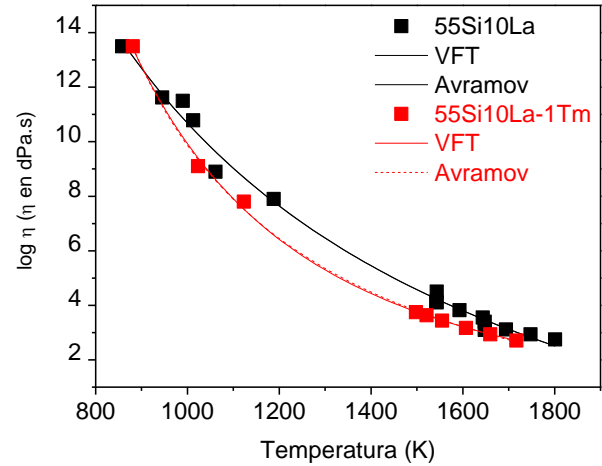


Figura 5.9: Curvas viscosidad-temperatura de los vidrios 55Si10La y 55Si10La-1Tm a partir de datos experimentales obtenidos del  $T_g$ , microscopía de calefacción, elongación de fibras y método de rotación. Los datos experimentales han sido ajustados a las ecuaciones de VFT (línea continua) y Avramov (línea con guiones).

Tabla 5.12: Parámetros de ajuste de las ecuaciones de viscosidad VFT (4.12) y Avramov (4.13).

Ecuación	VFT			Avramov		
	A	B	C	$\lg \eta_0$	A	$\alpha$
55Si10La	-8,03	19330	327	-8,2	21,85	0,96
55Si10La-1Tm	-2,67	6760	463	-0,05	13,48	2,37

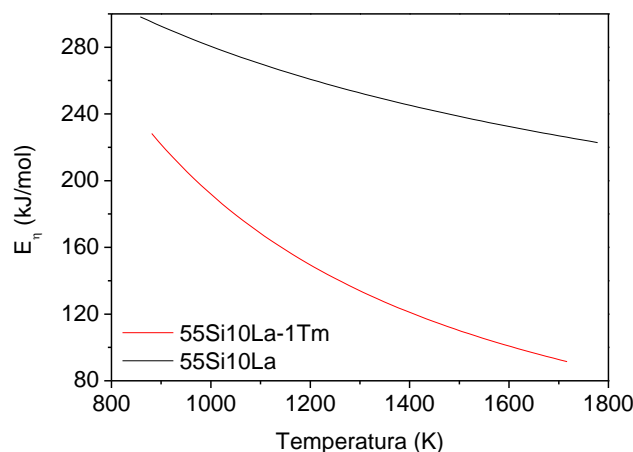


Figura 5.10: Energía de activación del flujo viscoso en función de la temperatura para los vidrios 55Si10La-1Tm y 55Si10La a partir de la ecuación 4.19.

La Fig. 5.11 es la representación de Angell para la fragilidad cinética del vidrio 55Si10La-1Tm. El valor de la pendiente de la recta tangente al punto  $T_g/T = 1$  es  $m = 33$ , muy superior al que se determinó en la Fig.5.6 para el vidrio no dopado,  $m = 21$ . Este resultado soporta una viscosidad menor en el vidrio dopado respecto al no dopado a altas temperaturas, así como una energía de activación de flujo viscoso que se desvía de la linealidad con la temperatura con mayor intensidad. Es decir, el vidrio dopado es de carácter mucho más frágil que el vidrio sin dopar.

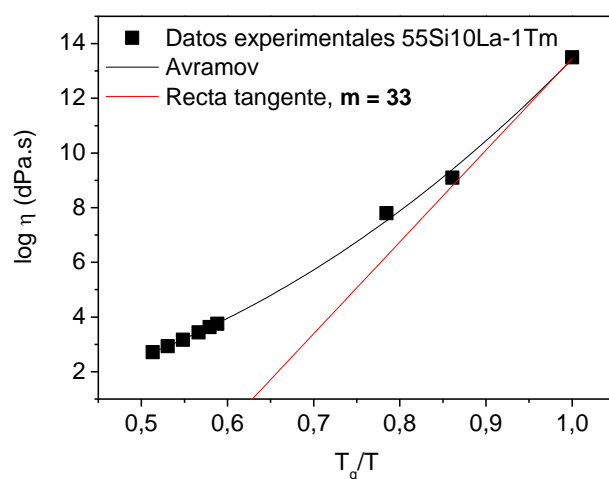


Figura 5.11: Ajuste de Avramov y su recta tangente en el  $T_g$  del vidrio 55Si10La-1Tm. Se indica el valor de la pendiente  $m$  de la recta tangente.



### 5.5.3. 70Si7La dopado con x % $\text{Tm}_2\text{O}_3$ (70Si7La-xTm)

#### 5.5.3.1. Dilatometría

La Fig.5.12 muestra la dependencia del  $T_g$  y el  $T_d$  con la concentración de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Se ha seguido principalmente la variación del  $T_g$  con cantidades crecientes de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  desde 0,1 hasta 1 %mol. En todos estos vidrios el coeficiente de dilatación térmica  $\alpha$  se mantiene entre  $10,5\text{-}11\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Con las primeras adiciones de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , desde 0,1 a 0,5 %mol el  $T_g$  no varía significativamente respecto al vidrio sin dopar, mientras que con la adición de mayores concentraciones de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  0,7 y 1% mol aumenta respecto a éste. Esto indica que bajas concentraciones de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  no tienen mucha influencia en el  $T_g$ , mientras que a partir de 0,7 %mol de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  empieza a influir el comportamiento de óxido intermedio del  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  [12], como se veía en el vidrio anterior 55Si10La, frente a la mayor retención de flúor, haciendo aumentar el  $T_g$ . De nuevo, hay que tener en cuenta la influencia de la separación de fases en las propiedades dilatométricas, la cual es difícil de evaluar.

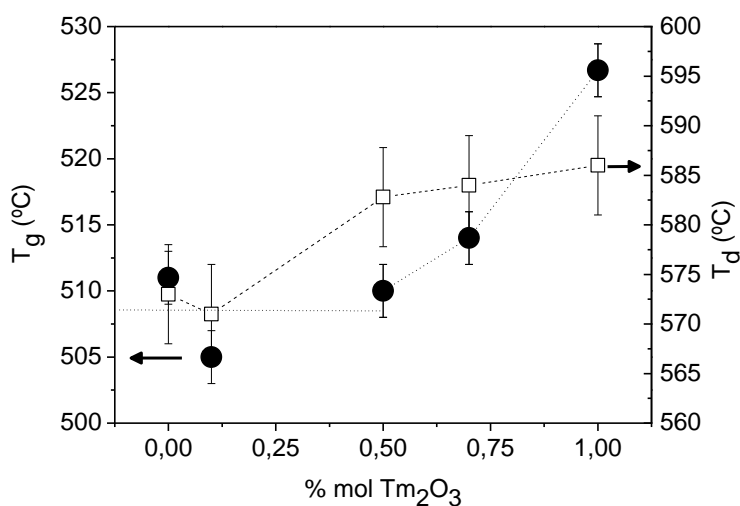


Figura 5.12: Variación del  $T_g$  (●) y  $T_d$  (□) con la concentración de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

Se ha seleccionado el vidrio dopado con 0,7 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 70Si7La-07Tm, para continuar con la caracterización estructural.

### 5.5.3.2. Viscosidad

La Fig. 5.13 muestra las curvas viscosidad-temperatura de los vidrios 70Si7La y 70Si7La-07Tm. La Tabla 5.13 muestra los resultados de los ajustes a la ecuación VFT y de Avramov.

La curva viscosidad-temperatura del vidrio dopado 70Si7La-07Tm es muy similar a la del vidrio sin dopar. Los parámetros de los ajustes en la Tabla 5.13 tampoco varían mucho de una a otra composición. Esto indica que la adición de esta concentración de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  no ejerce modificaciones en la estructura del vidrio que afecten su reología, al igual que se observaba en la variación del  $T_g$  en función de la concentración de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  en la Fig. 5.12.

Este comportamiento es diferente al observado en el vidrio 55Si10La-1Tm en el que el vidrio dopado se mantenía menos viscoso que el vidrio sin dopar en prácticamente todo el intervalo de temperaturas (ver Fig.5.9).

La energía de activación del flujo viscoso  $E_\eta$  del vidrio dopado 70Si7La-07Tm y del no dopado se comparan en la Fig.5.14.

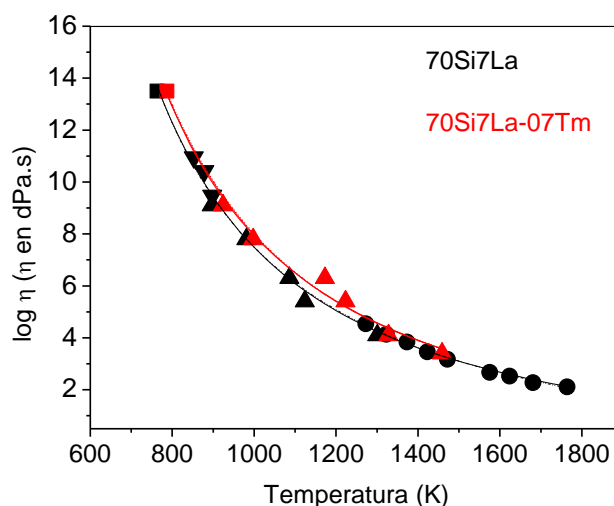


Figura 5.13: Curvas viscosidad-temperatura de los vidrios 70Si07La y 70Si07La-07Tm a partir de datos experimentales obtenidos del  $T_g$  (■), microscopía de calefacción (▲), elongación de fibras (▼) y método de rotación (●). Los datos experimentales han sido ajustados a las ecuaciones de VFT (línea continua) y Avramov (línea punteada).

Tabla 5.13: Parámetros de ajuste de las ecuaciones de viscosidad VFT (4.12) y Avramov (4.13).

Ecuación	VFT			Avramov		
Parámetros	A	B	C	$\lg \eta_0$	A	$\alpha$
<b>70Si7La</b>	-2,2	5896	393	0,62	13,11	2,4
<b>70Si7La-07Tm</b>	-2,2	6145	392	0,16	13,19	2,2

La  $E_\eta$  del vidrio dopado transcurre por debajo de la correspondiente al vidrio sin dopar, alejándose de ésta a medida que aumenta la temperatura. Es decir, a altas temperaturas predominan los efectos fluidificantes como es el mayor contenido en flúor del vidrio dopado. Por otro lado, la fragilidad cinética representada en la Fig.5.15, indica que la pendiente de la recta tangente al ajuste de Avramov de los datos experimentales es  $m = 28$ , tan sólo ligeramente inferior al valor que se obtenía en el vidrio no dopado en la Fig.5.6,  $m = 31$ .

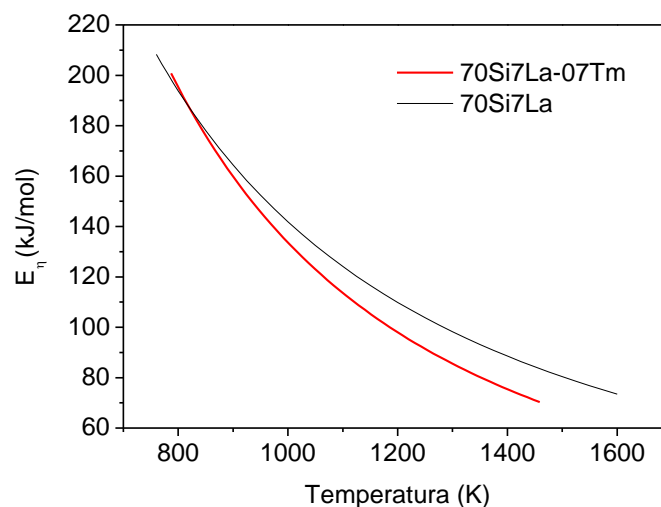


Figura 5.14: Energía de activación del flujo viscoso en función de la temperatura para los vidrios 70Si7La y 70Si7La-07Tm.

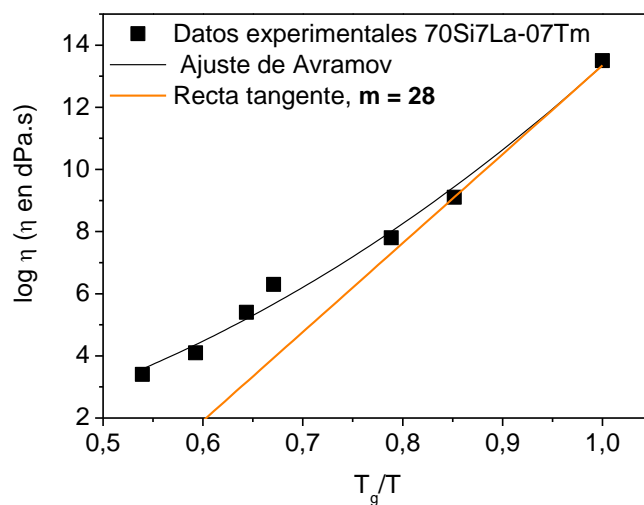


Figura 5.15: Ajuste de Avramov y su recta tangente en el  $T_g$  para el vidrio 70Si7La-07Tm. Se indica la pendiente  $m$  de la recta tangente.

#### 5.5.4. 40Si10Y dopado y co-dopado con 0,1 % mol $\text{ErF}_3$ (40Si10Y-01Er), 0,5 % mol $\text{ErF}_3$ / 2,5 % mol $\text{YbF}_3$ (40Si10Y-0,5Er/2,5Yb) y 0,3 % mol $\text{ErF}_3$ /3 % mol $\text{YbF}_3$ (40Si10Y-0,3Er/3Yb)

Para una mejor comparativa, se analizarán los tres vidrios dopados paralelamente.

##### 5.5.4.1. Dilatometría

Los parámetros obtenidos de las curvas dilatométricas de los tres vidrios dopados junto con el vidrio sin dopar 40Si10Y se recogen en la Tabla 5.13.

Se observa que los valores de  $T_g$  disminuyen en los vidrios dopados respecto al vidrio no dopado, en contra de lo que se ha observado en los vidrios dopados anteriores que contienen  $\text{LaF}_3$ . Esto está muy relacionado con que en esta composición los iones dopantes  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  se hayan añadido en forma de fluoruro ( $\text{LnF}_3$ ), al contrario que en las composiciones anteriores en que estaban como óxidos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ). Si en las composiciones anteriores, la adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  aumentaba la viscosidad del vidrio, en esta composición se presenta el comportamiento inverso, ya que al incluir iones fluoruro adicionales aumenta el

número de oxígenos no puente, despolimerizando la red vítrea, y de ahí que se reduzcan los valores de  $T_g$  respecto al vidrio sin dopar. Hay que destacar que en la composición 40Si10Y-0,3Er/3Yb se suman a la composición sin dopar casi 10 % mol de flúor proveniente del  $\text{ErF}_3$  y  $\text{YbF}_3$ .

Tabla 5.13: Parámetros dilatométricos de los vidrios 40Si10Y.

Características dilatométricas	40Si10Y	40Si10Y-0,1Er	40Si10Y-0,5Er/2,5Yb	40Si10Y-0,3Er/3Yb
$T_g \pm 2$ (°C)	585	536	532	532
$T_d \pm 5$ (°C)	648	611	633	641
$\alpha_{100-450^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6} \pm 0,1$ (K <sup>-1</sup> )	11,9	13,3	12,4	12,2

Entre los vidrios dopados, el  $T_g$  es muy similar en todos. Por otro lado, los valores de  $T_d$  aumentan con el contenido en iones lantánidos, al pasar del vidrio 40Si10Y-0,1Er al 40Si10Y-0,3Er/3Yb. En este caso, se manifiesta la similitud de los iones lantánidos con los iones  $\text{Al}^{3+}$ .

#### 5.5.4.2. DSC

La Fig.5.16 muestra las curvas de DSC de los tres vidrios dopados de esta composición 40Si10Y. La curva DSC del vidrio sin dopar también se ha incluido en la figura. Los cuatro vidrios presentan un pico de cristalización  $T_C$  entre 600 y 700 °C, atribuible a la fase de fluoruro, y otro pico exotérmico más ancho, a partir de 750 °C, correspondiente a fases secundarias. La Tabla 5.14 muestra los valores de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_C$  de cada uno de ellos.

El  $T_x$  y  $T_C$  son muy similares en los cuatro vidrios. De ahí que la medida de estabilidad frente a la desvitrificación  $T_x\text{-}T_g$  sea también muy similar. Sin embargo, el área del pico de cristalización es mayor en los vidrios dopados respecto al no dopado, lo que indica una nucleación más efectiva en aquellos. Es decir, se observa un efecto nucleante con la adición de dopantes.

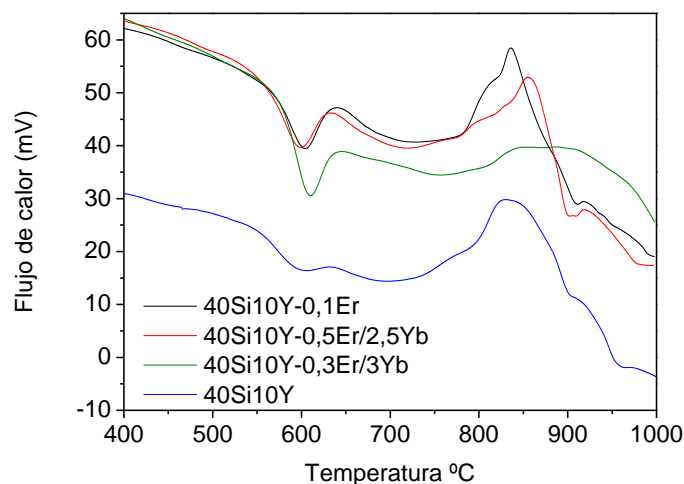


Figura 5.16: Curvas de DSC de los vidrios 40Si10Y a 10K/min.

Tabla 5.14: parámetros extraídos de las curvas de DSC de los cuatro vidrios estudiados.

	40Si10Y -0,1Er	40Si10Y- 0,5Er/2,5Yb	40Si10Y- 0,3Er/3Yb	40Si10Y
$T_g \pm 7$ (°C)	562	556	553	553
$T_x \pm 9$ (°C)	603	600	594	594
$T_c \pm 9$ (°C)	640	633	643	635
$T_x - T_g$	41	44	41	41

## 5.6. Conclusiones

Se han caracterizado 3 vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$  y uno que contiene  $\text{YF}_3$  en su composición. Durante el proceso de calcinado y fusión de los vidrios se pierde alrededor de un 40 % del flúor.

El vidrio 55Si10La presenta una estructura vítrea más rígida respecto a los demás vidrios, se comporta como un vidrio fuerte, es decir, su estructura y su energía de activación de flujo viscoso son poco sensible a los cambios de temperatura. Por otro lado, el vidrio 70Si7La, que contiene álcali mixto, presenta una estructura vítrea más deformable, lo que se traduce en valores de  $T_g$ ,  $T_d$  y viscosidad menores de lo esperado por su alto contenido en sílice. Además, presenta una tasa de nucleación y una fracción cristalina bajas. Este

vidrio se comporta como un vidrio frágil, que posee una estructura más débil y en el que la energía de activación de flujo viscoso es muy sensible a la temperatura. El vidrio 70Si7LaK mantiene un comportamiento intermedio entre los dos vidrios anteriores en cuanto a la viscosidad, energía de activación  $E_r$  y fragilidad cinética. El vidrio 40Si10Y, que contiene  $\text{YF}_3$ , es la composición que más flúor contiene inicialmente y en la que se pierde menos tras la fusión. Este vidrio presenta una tendencia alta a desvitrificar comparado con el resto de vidrios.

La adición de iones lantánidos tiene cuatro factores importantes en la estructura del vidrio:

(1) Se retiene alrededor de un 50% más de flúor en las composiciones dopadas respecto a las no dopadas, lo que contribuye a despolimerizar la red.

(2) Existe un aporte extra de oxígenos al añadir los iones lantánidos en su forma de óxido, que provoca el efecto contrario al anterior.

(3) Los iones lantánidos dopantes pueden participar en la red vítrea de una manera similar al  $\text{Al}^{3+}$ , y debido a su radio más grande tienen una energía de enlace menor con el oxígeno, lo que contribuye a crear una estructura menos rígida a altas temperaturas.

(4) Modificación de la extensión de la separación de fases presente en el vidrio.

El vidrio 55Si10La-1Tm presenta unos mayores valores de  $T_g$ ,  $T_d$ ,  $T_x$  y  $T_c$  que el vidrio sin dopar. Sin embargo, su viscosidad y energía de activación del flujo viscoso son menores en prácticamente todo el intervalo de temperaturas. Su fragilidad cinética es mayor que la del vidrio sin dopar.

El vidrio 70Si7La-07Tm no sufre cambios significativos respecto al vidrio no dopado, probablemente debido a una compensación de los factores mencionados, a la menor concentración de tulio y a una menor separación de fases.

Finalmente, en los vidrios dopados 40Si10Y-0,1Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb, y 40Si10Y-0,3Er/3Yb, se observa que los valores de  $T_g$  disminuyen respecto al vidrio no dopado, debido a que en esta composición los iones dopantes se han añadido en forma de fluoruro en lugar de como óxidos. Entre los vidrios

dopados, el  $T_g$  es muy similar en todos, y el  $T_d$  aumenta con el contenido en iones lantánidos. La adición de dopantes tiene un efecto nucleante en estos vidrios.

## 5.7. Conclusions

Three  $\text{LaF}_3$ -containing glasses and one  $\text{YF}_3$ -containing glass have been characterised. During the melting process around 40 % weight of fluorine is lost.

55Si10La glass presents a rigid structure and it behaves as a *strong glass*, hence its structure and activation energy for the viscous flow are not very sensitive to temperature changes. 70Si7La glass is a *mixed alkali* glass, presenting a glassy structure less rigid, leading to lower values of  $T_g$  and  $T_R$ , and viscosity than expected, according with its silica concentration. The nucleation rate and the crystalline fraction are low. It behaves as a *fragile glass*, being very sensitive to temperature changes. 70Si7LaK glass has an intermediate behaviour between both glasses. 40Si10Y is the  $\text{YF}_3$ -containing glass, and the fluorine loss is the lowest. It presents a high tendency to desvitrify, compared with the previous glasses.

Addition of lanthanide ions exhibits four main factors in the glass structure:

- (1) The fluorine loss during the melting is 50% reduced, respect to the undoped compositions, decreasing the degree of polymerisation.
- (2) Extra oxygen ions are added when the lanthanides are incorporated in oxide form, leading to the contrary effect.
- (3) Lanthanides can play a similar role as  $\text{Al}^{3+}$  in the glass but compared with the aluminium, the effective radius is more than double and it has a considerably lower bonding strength to oxygen, leading to a less rigid structure at high temperatures.
- (4) The extension of the phase separation in the glass is modified with the addition of lanthanides.

55Si10La glass presents higher values of  $T_g$ ,  $T_R$ ,  $T_X$  and  $T_C$  compared with the undoped glass. However, its viscosity and activation energy for the viscous flow are lower. It is less *strong* than the undoped glass.



70Si7La-07Tm glass does not change significantly respect to the undoped glass, probably due to a compensation between the previous factors, a low Tm concentration and a small phase separation.

Finally, in the 40Si10Y-0,1Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb, y 40Si10Y-0,3Er/3Yb doped glasses,  $T_g$  decreases respect to the undoped glass, due to the addition of lanthanides ions in fluoride form, but it is very similar in the three doped glasses.  $T_R$  increases with lanthanide concentration. DSC curves show the nucleating effect of lanthanides in this composition.

## 5.8. Referencias

- 
1. C. Bocker, I. Avramov, C. Rüssel: “Experimental evidence of high pressure during crystallization of glass – The formation of an orthorhombic high-pressure  $\text{BaF}_2$  phase” *Scripta Materialia*, 2010, 62, 814–817.
  2. M. Reben, I. Wacławska, C. Paluszkiwicz, M. Sroda: “Thermal and structural studies of nanocrystallisation of oxyfluoride glasses”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, 88 1, 285–289.
  3. J.O Isard: “The mixed alkali effect in glass”, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1969, 1, 235-261.
  4. M.C. Weinberg: “Assessment of glass stability criteria”, *Phys. Chem. Glasses*, 1994, 35, 119-123.
  5. A. Hrubý: “Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA”, *Czech J. Phys. B*, 1972, 22, 1187-1193.
  6. Z.P. Lu, C.T. Liu: “A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses”, *Acta Mater.*, 2002, 50, 3501.
  7. Z.P. Lu, C.T. Liu: “Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems”, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91, 1155051-1155054.
  8. M.L.F. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto: “Can glass stability parameters infer glass forming ability?”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351, 3296–3308.
  9. A. Fluegel: “Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach”, *Glass Technol.:Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 2007, 48, 13–30.

10. M.I Ojovan: “Glass Formation in Amorphous  $\text{SiO}_2$  as a Percolation Phase Transition in a System of Network Defects”, JETP Lett., 2004, 79, 2.
11. M.I Ojovan, W.E Lee: “Fragility of oxide melts as a thermodynamic parameter”, Phys. Chem. Glasses., 2005, 46, 7–11.
12. M. Sroda: “Effect of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  on thermal stability of oxyfluoride glass”, J Therm Anal Calorim., 2009, 97, 239–243.
13. J.Rocha Barros, Ch.Bocker, Chr.Rüssel: “The effect of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  on phase separation and crystallization in  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O/BaF}_2/\text{BaO/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  glasses”, Sol. State Sci., 2010, 12, 2086-2090.

## Capítulo 6

---

Vitrocerámicos del sistema  
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$



## Capítulo 6: Vitrocerámicos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-LaF}_3/\text{YF}_3$

En este capítulo se presentarán primeramente los resultados y su discusión referentes a los vitrocerámicos obtenidos a partir de la desvitrificación de los vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$  (Tabla 4.1), según el siguiente esquema:

(1) Estudio de la nano-cristalización de los vidrios 55Si10La, 70Si7La y 70Si7LaK, en los cuales tiene lugar la formación de nanocristales de  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaLaF}_4$  y  $\text{KLaF}_4$  respectivamente.

(2) La influencia de la adición de iones lantánidos ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) en la cristalización de los vidrios. Se compararán los vidrios y vitrocerámicos no dopados con los dopados.

(3) La caracterización óptica de vidrios y vitrocerámicos dopados.

Finalmente, en el último apartado de este capítulo, se expondrá la caracterización de los vitrocerámicos obtenidos a partir de la cristalización del vidrio que contiene  $\text{YF}_3$ . 40Si10Y, (ver Tabla 4.1), dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , en los que cristaliza  $\text{NaYF}_4$ .

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

Como ya se mencionó en el capítulo 4 el desarrollo de cinéticas de cristalización suponen el punto de partida para el estudio del mecanismo de cristalización. En esta composición se ha comenzado con una cinética a 620 °C ( $T_g + 35$  °C) desde 1 a 80 h para el estudio de la formación de nano-cristales.

Continuando con el estudio del mecanismo de cristalización que tiene lugar, se han llevado a cabo dos cinéticas adicionales de cristalización a 660 °C ( $T_g + 75$  °C) y 680 °C ( $T_g + 95$  °C) desde 1 a 80 h.

En este apartado se expondrán los resultados de la caracterización de los vitrocerámicos resultantes mediante DRX, difracción de neutrones, dilatometría, viscosimetría, DSC, técnicas de TEM y RMN, y se continuará con la caracterización térmica, estructural y óptica de los vitrocerámicos dopados con iones lantánidos.

#### 6.1.1. Difracción de Rayos X

La Fig.6.1.1 muestra los difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos obtenidos a 620, 660 y 680 °C desde 1 a 80 h. El difractograma de Rayos-X del vidrio precursor 55Si10La está incluido en la Fig.6.1.1 y confirma la estructura amorfa de este material debido a la ausencia de picos de difracción.

Todos los vitrocerámicos son transparentes excepto los tratados a 680 °C durante más de 40 h. Los picos de difracción son consistentes con la cristalización de  $\text{LaF}_3$  (JDCP 32-0483). El  $\text{LaF}_3$  pertenece al grupo espacial de simetría  $P\bar{3}c1$ , con una estructura tiosonita [1]. En esta estructura, todos los cationes  $\text{La}^{3+}$  están dispuestos en planos perpendiculares al eje principal c (Fig.6.1.2). Los aniones  $\text{F}^-$  están colocados en tres posiciones estructuralmente no equivalentes: F1, F2 y F3 en una relación 12:4:2 por celda unidad [2]. La densidad del  $\text{LaF}_3$  es 5,94 g/cm<sup>3</sup>.

A 620 °C (Fig.6.1.1a), los picos de difracción se observan a partir de 1 h de tratamiento y su intensidad aumenta con el tiempo, lo que indica el incremento de fracción cristalina con la duración del tratamiento. Por el contrario, a 660 °C y 680 °C no se observan cambios importantes en la intensidad de los picos de difracción con el tiempo de tratamiento térmico.

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

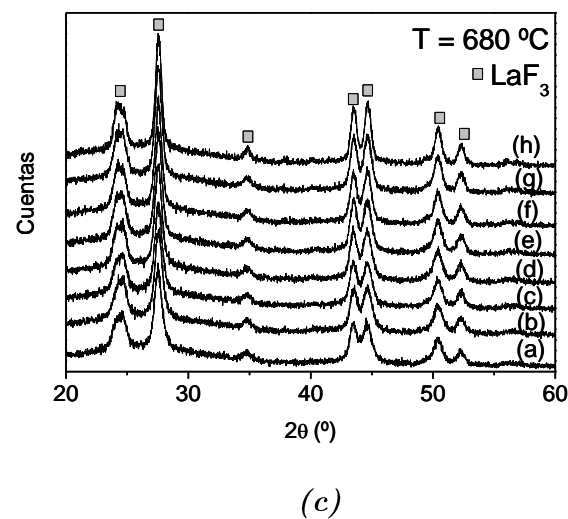
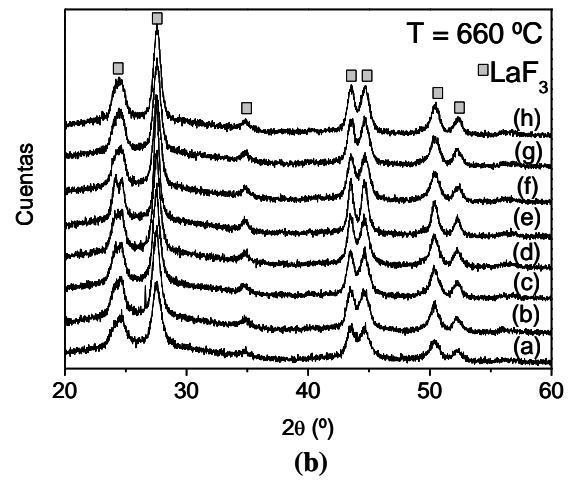
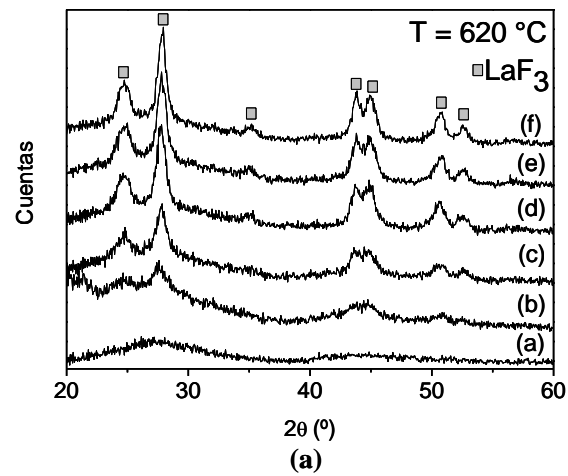


Figura 6.1.1: Difractogramas de rayos-X. (a) Vidrio 55Si10La (a) y vitrocerámicos obtenidos a  $620^\circ\text{C}$  durante 1 (b), 3 (c), 30 (d), 40 (e) y 80 h (f); (b) a  $660^\circ\text{C}$  y (c) a  $680^\circ\text{C}$  durante 1 (a), 3 (b), 5 (c), 10 (d), 20 (e), 30 (f), 40 (g) y 80 h (h).

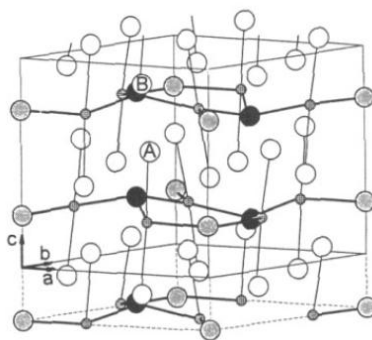


Figura 6.1.2: Estructura del  $\text{LaF}_3$ . F1 en círculos abiertos, F2 en círculos cerrados, F3 en círculos sombreados y La en círculos pequeños [2].

#### 6.1.1.1. Cálculo del tamaño de cristal

El tamaño de cristal en las tres cinéticas ha sido calculado a partir del pico de difracción a  $2\theta \approx 27.5^\circ$ , correspondiente al plano (111), mediante la ecuación de Scherrer (Ec.4.26). La Fig.6.1.3a muestra la evolución del tamaño cristalino con el tiempo de tratamiento para las tres temperaturas estudiadas. Es en la cinética a  $620^\circ\text{C}$  donde se observa un verdadero crecimiento cristalino, de 5 a 9 nm, durante las primeras 20 h de tratamiento. A tiempos más largos el tamaño de cristal se estabiliza a aproximadamente 9 nm. Por el contrario a temperaturas más altas, 660 y  $680^\circ\text{C}$  no se observa un crecimiento inicial rápido, sino que el tamaño de cristal varía poco con el tiempo de tratamiento, de ahí que los difractogramas de la figura 6.1.1b y 6.1.1c no muestren variaciones importantes en los picos de difracción.

La desaceleración en el crecimiento cristalino puede verse más claramente en la Fig.6.1.3b, donde se ha representado la dependencia del tamaño de cristal con el tiempo de tratamiento en escalas logarítmicas de acuerdo a la Ec. 4.33,  $\log(r) = \log(U) + p \log(t)$ , de manera que se puede hacer un análisis de los índices de crecimiento p. Se observa que el exponente p a tiempos de tratamiento térmico mayores de 10 h ( $\log t = 1$ ) en la cinética a  $620^\circ\text{C}$  es de valor muy bajo ( $\leq 0.17$ ), es decir, prácticamente no existe crecimiento cristalino a partir de este tiempo. Este comportamiento es aún más crítico en las cinéticas a 660 y  $680^\circ\text{C}$ , donde el exponente p empieza siendo muy pequeño, 0,03 y 0,06 respectivamente, desde tiempos de tratamiento muy cortos.



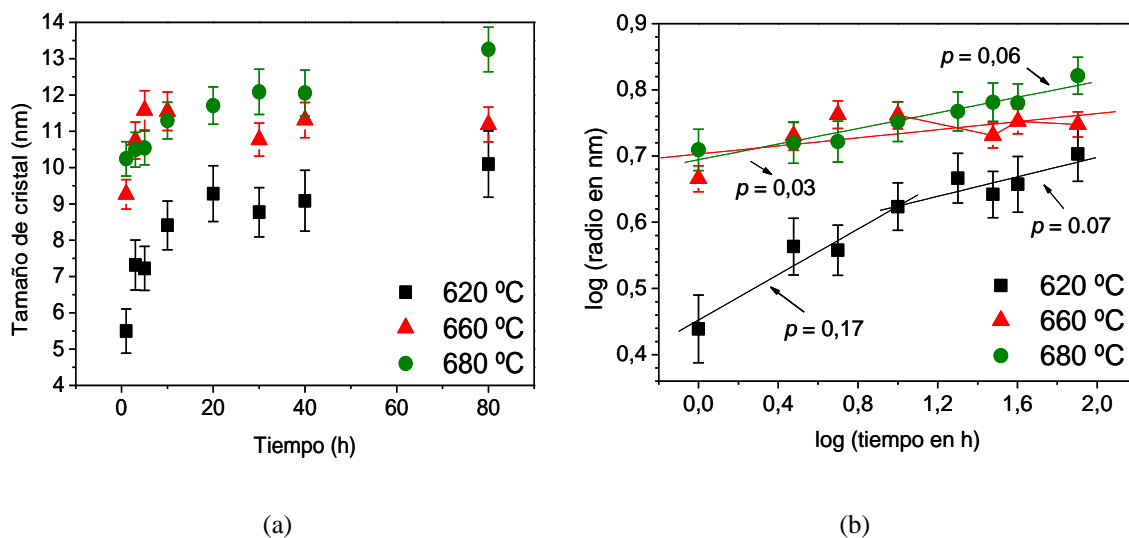


Figura 6.1.3: (a) Variación del tamaño de cristal en función del tiempo en los vitrocerámicos obtenidos a 620, 660 y 680 °C desde 1 a 80 h. (b) Dependencia con el tiempo del radio de cristal en doble escala logarítmica. Las líneas representan los ajustes de acuerdo a la Ec.4.33,  $\log(r) = \log(U) + p \log(t)$  cuya pendiente es el índice de crecimiento  $p$ .

Por tanto, se confirma que existe un mecanismo de inhibición del crecimiento cristalino, que permite el desarrollo de cristales de tamaño nanométrico en la matriz vítrea. Los estudios posteriores estarán enfocados al mecanismo de nano-cristalización, en el que la formación de una interfase matriz vítrea-cristal enriquecida en  $\text{SiO}_2$  tiene un papel fundamental en la limitación del crecimiento cristalino, como ya se ha observado en vitrocerámicos de otros sistemas [3-5].

La Fig. 6.1.3b indica que la limitación en el crecimiento cristalino se produce de manera más rápida a medida que aumenta la temperatura de obtención de los vitrocerámicos. En estos intervalos de temperatura cercanos al  $T_g$ , la viscosidad varía mucho con la temperatura (decrecimiento exponencial en la curva viscosidad-temperatura). Así, de la curva viscosidad-temperatura mostrada en la Fig.5.3 del capítulo anterior, se extrae que para 620 °C el  $\log \eta = 12,9$ , mientras que para 680 °C  $\log \eta = 11,5$ , es decir, una viscosidad 25 veces menor. Esta disminución de viscosidad a mayores temperaturas favorece la difusión de fluoruros, y la formación de cristales de mayor tamaño, comparado con los que se obtienen a temperaturas menores. La variación tan pequeña de tamaño de cristal con el tiempo que se observa a 680 °C (valor de  $p$  0,06) se atribuye por tanto a que la difusión de flúor es tan efectiva que los cristales adquieren su tamaño final rápidamente. Por otro lado, es de esperar la

formación de aglomerados a temperaturas altas a medida que se avanza en la duración del tratamiento térmico, lo que hace que para tiempos largos se pierda la transparencia en los vitrocerámicos.

El área bajo el pico de difracción a  $28^\circ$  sigue una tendencia similar a la del tamaño. La Fig.6.1.4 muestra la tendencia del área de pico de difracción en función del tiempo a  $620^\circ\text{C}$ . El área crece progresivamente desde 1 h a  $620^\circ\text{C}$  hasta 20 h, para estabilizarse hasta 80 h. Esto indica que la estabilización del tamaño cristalino coincide con una estabilización de la cantidad de cristales.

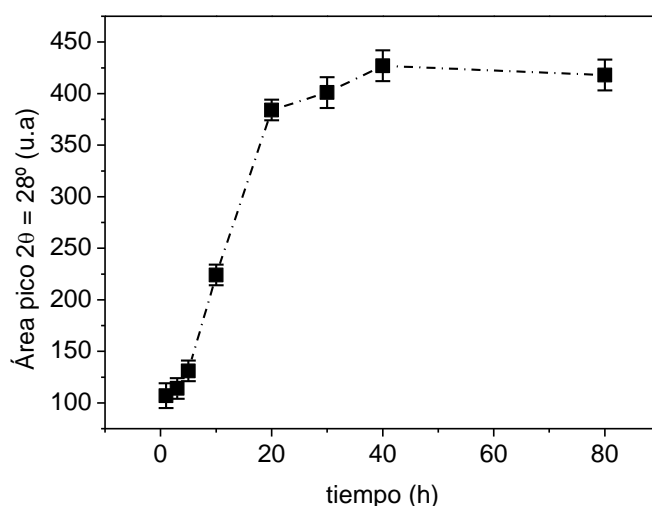


Figura 6.1.4: Área bajo el pico de difracción a  $28^\circ$  del vitrocerámico obtenido a  $620^\circ\text{C}$  en función del tiempo.

#### 6.1.1.2. Refinamiento Rietveld

Como parte de la caracterización por DRX se ha llevado a cabo la cuantificación de la fracción cristalina en un vitrocerámico seleccionado, el obtenido a  $620^\circ\text{C}$  durante 40 h. Los modelos estructurales del  $\text{LaF}_3$  y del  $\text{NaF}$ , usado como patrón interno fueron sometidos a un refinamiento Rietveld, basándose en los datos estructurales publicados en [6,7]. Ya que el  $\text{LaF}_3$  cristaliza en forma de discos [8], los efectos de forma del cristal en los datos de difracción fueron tenidos en cuenta. La Fig.6.1.5 muestra el difractograma obtenido experimentalmente junto con la diferencia entre éste y el refinado. La Tabla 6.1.1 recoge los parámetros estructurales y los factores de fiabilidad

obtenidos. La fracción en peso de  $\text{LaF}_3$  en el vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h es  $\sim 5,12$  % en peso.

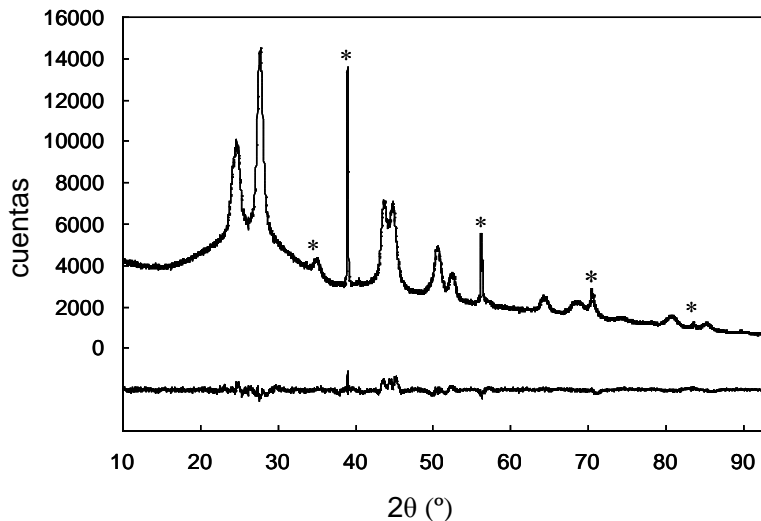


Figura 6.1.5: Difractograma de RX experimental (arriba) y la diferencia entre éste y el refinado (abajo) del vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h, con NaF como patrón interno. \* marcan los picos del NaF.

La anchura de determinados picos de difracción en los difractogramas obtenidos en la Figura 6.1.3, soportan la teoría de un crecimiento en dos dimensiones, en forma de discos [8].

Tabla 6.1.1: Parámetros del refinamiento Rietveld para el  $\text{LaF}_3$ .

Grupo espacial:  $P\bar{3}c1$ ;  $a = 7,1926(3)$  Å,  $c = 7,3716(7)$  Å;  $R_p = 2,17$ ;  $R_{wp} = 2,93$ ;  $\chi^2 = 2,74$

Átomo	Sitio cristalino	x/a	y/b	c/z	ocupación
La(1)	6f	0,6535(5)	0	$\frac{1}{4}$	1,0
F(1)	12g	0,332(8)	-0,001(5)	0,096(2)	1,0
F(2)	4d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,133(2)	1,0
F(3)	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	1,0

\* Los factores de vibración térmica fueron fijados a  $B_{iso} = 1,0$

Una vez se ha confirmado por DRX una limitación en el crecimiento cristalino, el estudio continuará en la línea de verificar si, como pasaba en un trabajo anterior de una composición similar [4], esta limitación del tamaño de cristal está relacionada con la formación de una zona enriquecida en sílice alrededor de los cristales formados, que aumenta la viscosidad en esta región,

inhibiendo la difusión de flúor que da lugar al crecimiento de los cristales. Para ello se mostrarán los resultados de las medidas de TEM y EELS.

Para detallar el mecanismo de cristalización de una manera más general (tipo de cristalización y energía de activación del proceso de nucleación y crecimiento cristalino) se hará un estudio completo de las curvas de DSC del vidrio base 55Si10La. Por otro lado, se van a estudiar las propiedades de los vitrocerámicos que más se ven afectadas por la formación de esta barrera de sílice, como son la temperatura de transición vítrea y la viscosidad. Finalmente, RMN de  $^{19}\text{F}$  y  $^{27}\text{Al}$  aportarán los detalles del mecanismo de cristalización.

### 6.1.2. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para una mayor claridad de la exposición del mecanismo de cristalización, se ha decidido incluir en este apartado también la caracterización por TEM del vidrio base. La micrografía del vidrio de esta composición se muestra en la Figura 6.1.6a. Se observa una separación de fases líquido-líquido discreta, es decir, una de las fases es discontinua, correspondiente a un mecanismo de nucleación. Dado que la micrografía fue obtenida en condiciones de trabajo de “campo brillante”, las zonas más oscuras corresponden a elementos de alto número atómico (mayor dispersión), por lo que se atribuyen a regiones enriquecidas en lantano, ya que es el elemento más pesado de la composición del vidrio. Estas zonas son amorfas, como muestra el halo de difracción de electrones en la misma Fig.6.1.6a y tienen un diámetro de 30-40 nm. A pesar de la existencia de esta separación de fases, este vidrio es completamente transparente, ya que el tamaño nanométrico de las zonas separadas hace que no dispersen la luz. Los análisis de TEM y EDX indican que las zonas de separación de fases contienen no sólo lantano y flúor, sino también silicio y oxígeno, así como trazas de aluminio. Esta separación de fases se ha segregado durante el enfriamiento del vidrio.

La micrografía del vitrocerámico (Fig.6.1.6b) muestra que al final del proceso de cristalización, se han formado cristales de  $\text{LaF}_3$  de aproximadamente 9 nm, los cuales están limitados dentro del tamaño de la separación de fases precedente. El tamaño promedio de las gotas de separación de fases en el vidrio no cambia significativamente después del tratamiento térmico a 620°C durante 40 h (Fig.6.1.5b). Sin embargo, la forma de las gotas es menos esférica como

resultado de la formación de los cristales de  $\text{LaF}_3$ . Los nano-cristales son de menor tamaño que las gotas, de modo que hasta cuatro nano-cristales podrían coexistir dentro de una gota. Se puede asumir entonces, que el crecimiento de  $\text{LaF}_3$  dentro de las regiones de separación precedentes está limitado por un exceso de sílice. El volumen restante de la región de separación está ocupado por un exceso de Si, Al y O, como ha sido observado previamente en el vidrio 40Si12La [4].

Con objeto de verificar esta hipótesis, se realizaron medidas de EELS y EFTEM en este vitrocerámico, obteniéndose un mapa de concentración de silicio, que se muestra en la Fig.6.1.6c. Como los bordes de absorción del silicio  $\text{Si-}L_{2,3}$  y del lantano  $\text{La-}N_{4,5}$  están muy próximos, la señal del lantano no se puede separar del mapa de concentración de silicio obtenido. El lantano posee otro borde de absorción a 832 eV,  $\text{La-}M_{4,5}$ , pero no se ha podido adquirir el mapa de concentración de lantano en este borde de absorción, debido a la extrema sensibilidad de las muestras bajo la acción del haz de electrones y la baja relación señal/ruido que se obtenía. Por tanto, mediante estas técnicas TEM no se ha podido visualizar la formación de la barrera de sílice en esta composición. La solución hubiera sido obtener mapas de concentración de La usando el borde  $M_{4,5}$  a 832 eV, pero no fue posible debido a la gran sensibilidad que tienen las muestras bajo el haz de electrones en el microscopio TEM y la baja relación señal/ruido que se obtendría.

Como se verá más adelante, la formación de esta barrera de sílice se verificará por otras técnicas.

Resumiendo, los cristales de  $\text{LaF}_3$  formados, crecen en un volumen determinado por el tamaño de la separación de fases precedente en el vidrio base, formada durante su enfriamiento, lo que soporta los resultados de las Figs. 6.1.3 y 6.1.4, en las que la evolución del tamaño cristalino transcurría paralela a la fracción cristalina, es decir, no se forman nuevos cristales más allá de la separación de fases.

El volumen residual tras el crecimiento cristalino es ocupado por Si y O, y trazas de Al. La formación de esta barrera limitadora del crecimiento cristalino puede inducir además, a la formación de tensiones mecánicas en esta interfase. Ante la dificultad que supone un cálculo teórico basado en los diferentes valores

de densidad y coeficientes de expansión térmica de la matriz vítrea de aluminosilicato y el  $\text{LaF}_3$ , se debe recurrir a simulaciones y modelos matemáticos. Tsakiris y col.[9] han desarrollado un modelo de generación de tensiones basado en la nano-cristalización de  $\text{BaF}_2$ , el cual también presenta la formación de la barrera de sílice alrededor de los cristales, que limita su crecimiento.

Hay una diferencia esencial en el mecanismo en el que la barrera difusional de sílice se forma alrededor de los cristales dependiendo de la naturaleza del vidrio precursor. En vidrios que no presentan separación de fases, como son los publicados por Rüssel [3] y Bocker [10], en los que se estudia la cristalización de  $\text{CaF}_2$  y  $\text{BaF}_2$ , respectivamente, estas fases precipitan a partir de vidrios homogéneos, y la interfase vidrio-cristal se enriquece en sílice, induciendo un aumento de la viscosidad, que limita el crecimiento cristalino. Por otro lado, en vidrios previamente separados en fases como el vidrio estudiado 55Si10La, existen zonas de separación de fases enriquecidas en La y sílice. Con el tratamiento térmico, el  $\text{LaF}_3$  crece dentro de estas zonas, y la sílice se redistribuye alrededor de los cristales, formando una corteza que inhibe el crecimiento cristalino. No obstante, en ambos tipos de vidrios se ha determinado la presencia de enlaces Ba/La-F en los vidrios base, atribuibles a núcleos precursores de la cristalización, como se verá en detalle en la sección de RMN 6.1.6. La difusión de flúor desde la matriz vítrea hasta el cristal ocurre en ambos casos.

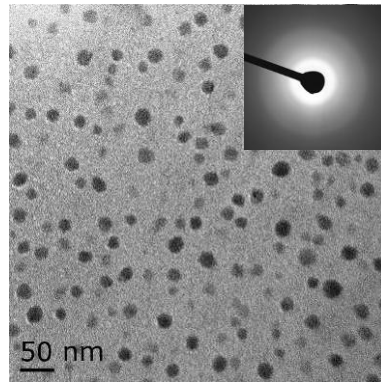
### 6.1.3. Curvas dilatométricas de los vitrocerámicos

El  $T_g$  aporta información de cambios de composición en la matriz vítrea, por lo que su análisis es especialmente importante en sistemas en los que cristalizan fases de composición distinta a la de la matriz vítrea residual.

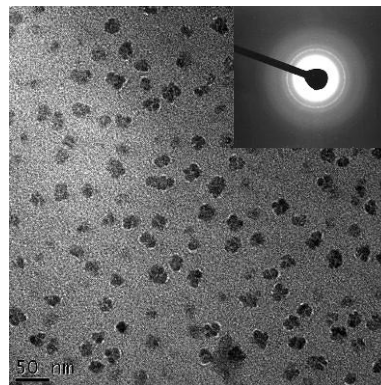
La Fig.6.1.7 muestra la variación del  $T_g$  en función de la duración del tratamiento térmico a 620 °C. El  $T_g$  aumenta 40 °C dentro de las primeras 20 h, llegando a alcanzar valores hasta 30 °C mayores que la temperatura de tratamiento y luego se mantiene prácticamente constante dentro de los límites del error para tratamientos más largos. Este importante incremento de  $T_g$  inicial se explica por la reducción de flúor en la matriz vítrea debido a la cristalización de  $\text{LaF}_3$ , de tal manera que la matriz vítrea residual queda enriquecida en óxidos

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

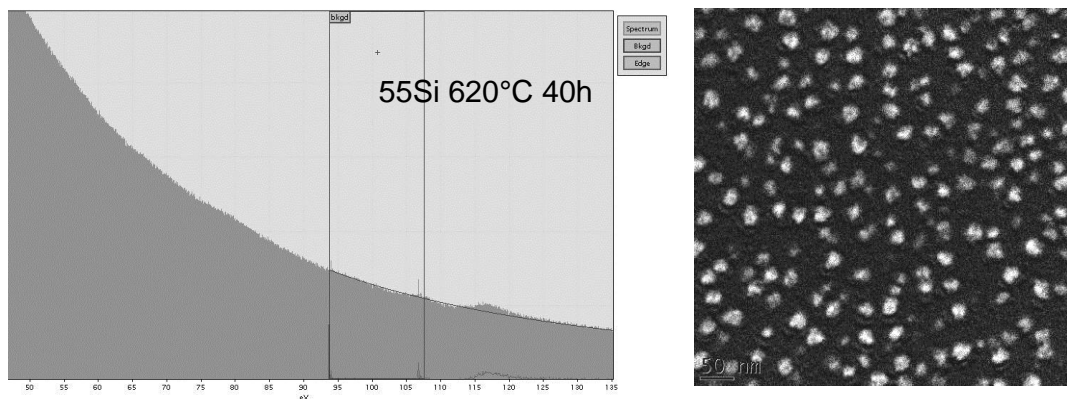
formadores de red, que contribuyen a formar una estructura más polimerizable, aumentando el valor del  $T_g$ . Para tiempos más largos, el proceso de cristalización ha terminado y la matriz vítrea no sufre más cambios significativos, resultando en una estabilización del  $T_g$ .



(a)



(b)



(c)

*Figura 6.1.6: (a) Micrografía del vidrio 55Si10La, con el difractograma de electrones. (b) micrografía del vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h, y (c) Señal EELS (izquierda) del vitrocerámico y micrografía de EFTEM correspondiente (derecha), que representa el mapa elemental de  $\text{La-N}_{4,5}/(\text{Si-L}_{2,3})$ .*

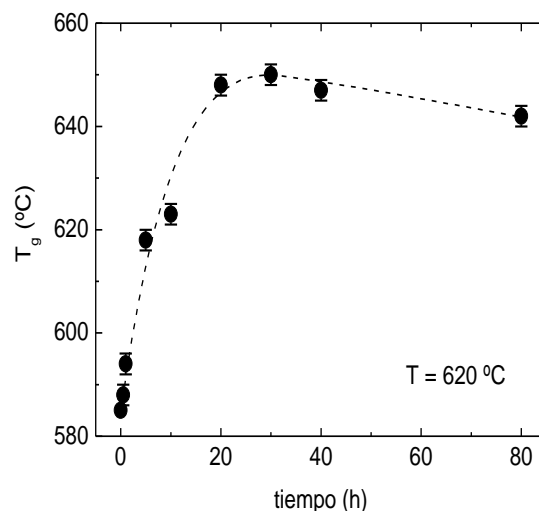


Figura 6.1.7: Variación del  $T_g$  en función del tiempo de tratamiento a 620 °C del vidrio 55Si10La.

Cabe resaltar que un aumento de 40 °C en tan sólo 20 h de diferencia en el tratamiento térmico induce a pensar que existe además otro factor distinto al de la reducción de flúor en la matriz vítrea residual, que hace aumentar el  $T_g$  de esta manera. Es decir, este fuerte aumento inicial en el  $T_g$  soporta el mecanismo propuesto basado en un enriquecimiento en sílice en torno a los cristales, aumento que también ha sido observado en vidrios donde precipita  $\text{CaF}_2$  [3] y  $\text{BaF}_2$  [10].

#### 6.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de DSC obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento se muestran en la Fig.6.1.8a. Los primeros picos exotérmicos aparecen muy próximos al punto de inflexión correspondiente al  $T_g$ , y se atribuyen a la cristalización de  $\text{LaF}_3$ , en base a los resultados de DRX de los vitrocerámicos obtenidos en las tres cinéticas de cristalización (Fig.6.1.1).

La temperatura de transición vítrea  $T_g$ , es 585 °C a 10 K/min, similar a la obtenida por dilatometría a esa misma velocidad de calentamiento (598 °C). La Tabla 6.1.2 recoge el  $T_g$  y la temperatura de cristalización  $T_C$  en función de la velocidad de calentamiento.

Debido a la anchura del pico de cristalización en el vidrio 55Si10La, se hizo un tratamiento térmico de este vidrio a 715 °C durante 1 h, con el fin de confirmar la cristalización de la fase de fluoruro correspondiente y descartar la



## 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

cristalización de fases secundarias dentro de este intervalo de temperaturas. En efecto, el difractograma de Rayos X (Fig.6.1.8b) muestra la cristalización de  $\text{LaF}_3$  como única fase.

Como es de esperar, se observa que tanto el  $T_g$  como el  $T_C$  se desplazan a mayores temperaturas con el aumento de la velocidad de calentamiento. La temperatura de cristalización  $T_C$  aumenta al disminuir el número de núcleos que cristalizan durante el barrido [11]. Dado que a velocidades mayores de calentamiento da menos tiempo para que se formen cristales, es a estas velocidades donde se registran  $T_C$  más altos.

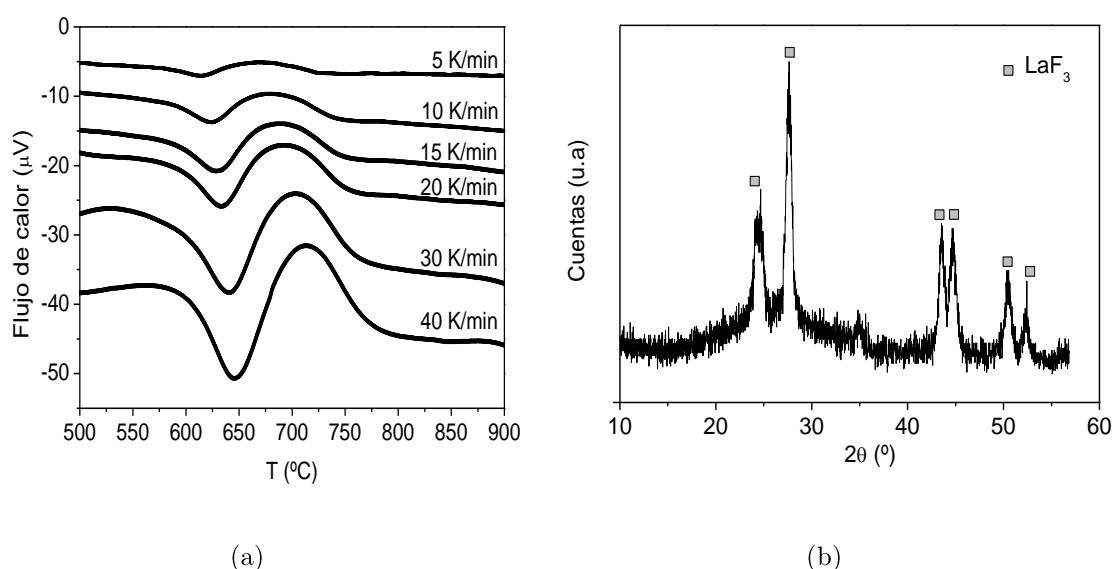


Figura 6.1.8: (a) Curvas DSC del vidrio 55Si10La recogidas de 5 a 40 K/min. (b) Difractograma de rayos X del vidrio 55Si10La tratado a 715 °C durante 1h.

Tabla 6.1.2: Valores de  $T_C$  de obtenidos a partir de las curvas de DSC de la Fig. 6.1.7.

Q (K/ min)	$T_C$ (°C)
5	667
10	679
15	687
20	693
30	703
40	714

El parámetro de Avrami ha sido calculado de acuerdo a la ecuación de Ozawa (Ec. 4.6) representado  $\ln[-\ln(1-x)]$  en función de  $\ln Q$  (Figura 6.1.9),

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de LaF<sub>3</sub>

para valores de  $x$  en el rango de 660 a 680 °C. La Tabla 6.1.3 recoge los parámetros de Avrami obtenidos, aproximándose su valor medio a 1.

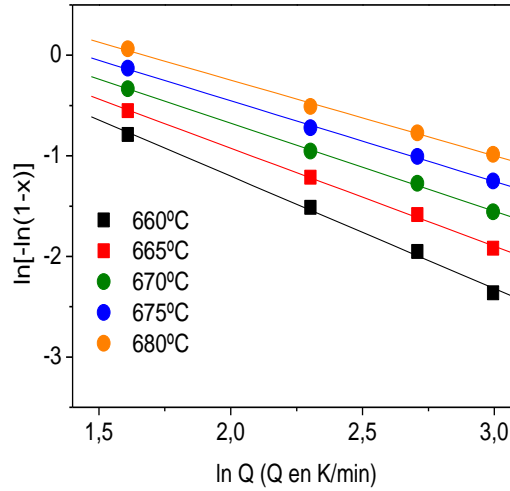


Figura 6.1.9: Representación de Ozawa a partir de los datos de la Figura 6.1.4 desde 660 a 680 °C para la determinación del parámetro de Avrami  $n$ .

Tabla 6.1.3: Parámetros de Avrami calculados a partir de la Figura 5.6.

T (°C)	660	670	675	680
<b>n</b>	1,12	0,87	0,80	0,75

Para la determinación de la energía de activación, los datos de la Fig. 6.1.8 han sido analizados según las dos hipótesis recogidas en la apartado 4.3.3. Para la primera de ellas, en la que el crecimiento cristalino ocurre a partir de un número constante de núcleos, se han utilizado las ecuaciones de KTAB (4.7-4.9) (Figura 6.1.10a), mientras que para el segundo supuesto, en el que los núcleos de cristalización se forman durante el calentamiento a lo largo del experimento de DSC, se aplica las ecuaciones de Marseglia (4.10) y Matusita (4.11) (Fig. 6.1.10b). De la primera se extrae la energía de activación a partir de la pendiente de la recta del siguiente ajuste:

$$\ln Q/T_c = 38,5 - 41/T_c \quad (6.1)$$

Mientras que la ecuación de Matusita proporciona el valor del parámetro de dimensionalidad  $m$ , a partir de la pendiente de la recta del siguiente ajuste:

$$\ln Q n/T_c^2 = 26 - 35,9/T_c \quad (6.2)$$

Los valores de energías de activación obtenidos se recogen en la Tabla 6.1.4.

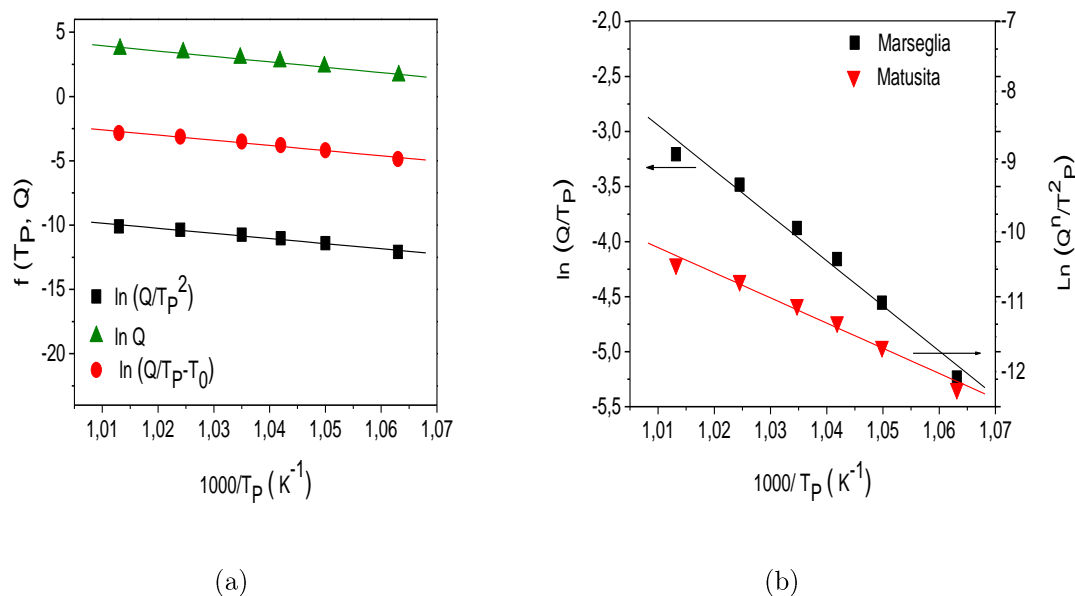


Figura 6.1.10: (a) Representaciones de  $\blacksquare$  Kissinger,  $\blacktriangle$  Takhor y  $\bullet$  Augis-Bennett contruidos a partir de los datos de la Figura 6.5. (b) Representaciones de Marseglia y Matusita.

Tabla 6.1.4: Energías de activación para el vidrio 55Si10La calculadas a partir de las ecuaciones (4.7-4.10).

Energía de Activación, $E_a$ , (kJ/mol)			
$\ln Q$ <i>Takhor</i>	$\ln(Q/T_P^2)$ <i>Kissinger</i>	$\ln(Q/(T_P - T_0))$ <i>Augis-Bennett</i>	$\ln(Q/T_P)$ <i>Marseglia</i>
$348 \pm 23$	$330 \pm 24$	$335 \pm 24$	$338 \pm 23$

El valor medio de la energía de activación calculada por las ecuaciones KTAB es de 338 kJ/mol, igual al obtenido por la ecuación de Marseglia. Se calcula así un valor de  $m$ , de 0,85, que se aproxima a 1.

Para este tipo de mecanismo en donde  $m \approx n \approx 1$ , el uso de las ecuaciones KTAB es el más apropiado.

Finalmente, a partir del trabajo de Donald [12] podemos establecer un mecanismo de cristalización global considerando los valores de  $m$  y  $n$  obtenidos (Tabla 4.4). Estos valores indican un mecanismo de cristalización en volumen a partir de un número constante de núcleos. El crecimiento cristalino ocurre en dos dimensiones, como es de esperar para nano-discos de  $\text{LaF}_3$  y con una tasa de crecimiento proporcional a  $\sqrt{t}$ , es decir, controlada por difusión.

Como parte del estudio del mecanismo de cristalización, y de acuerdo a lo explicado al final del apartado 4.4.3, se llevaron a cabo medidas de DSC a 10 K/min en vidrios tratados a diferentes temperaturas de nucleación, desde 595 °C hasta 720 °C durante 1 h (Fig. 6.1.11). Si durante este tratamiento tuviera lugar una nucleación efectiva, se debería observar un desplazamiento del pico de cristalización hacia menores temperaturas respecto al vidrio base sin tratar, ya que la temperatura  $T_C$  disminuye al aumentar la cantidad de núcleos, es decir, el  $T_C$  es mínimo a la temperatura a la cual se forma el máximo número de núcleos. Lo que se observa en la Fig. 6.1.11 es el efecto contrario, ya que los picos de cristalización aparecen a temperaturas más altas y son de área menor al aumentar la temperatura de nucleación. Esto es debido a que durante el tratamiento térmico de una hora, la cristalización se origina a partir de núcleos previamente formados en el vidrio, no formándose núcleos adicionales. A altas temperaturas de nucleación (670°-720°C), todos los núcleos presentes en el vidrio han sido cristalizados durante el tratamiento térmico de nucleación y no inducen a la formación de un pico exotérmico en el experimento de DSC.

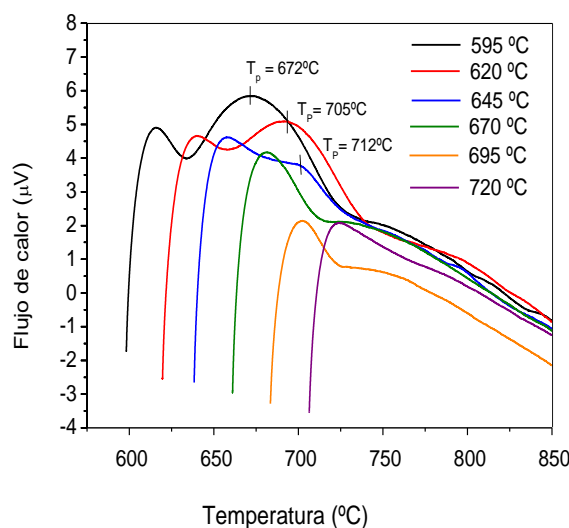


Figura 6.1.11: Curvas de DSC a 10K/min del vidrio 55Si10La tratado térmicamente desde 595 °C hasta 720 °C durante 1 h.

Esta observación es consistente con el mecanismo de cristalización propuesto a partir de los parámetros  $n$  y  $m$ , lo que implica que la cristalización se origina a partir de un número constante de núcleos localizados en las gotas de

separación de fases ricas en La- y F- en el vidrio base, como se ha demostrado en el análisis TEM de las muestras (Fig.6.1.4a).

### 6.1.5. Viscosidad

La temperatura de obtención de los vitrocerámicos a partir de la cristalización del vidrio, 620 °C, corresponde a una viscosidad de  $\log \eta = 12,15$  (Fig. 5.3), y es el intervalo donde se observa los valores más altos de energía de activación (Fig.5.5). Debido a esta alta viscosidad en el vidrio 55Si10La y la elevada energía de activación del flujo viscoso, la movilidad de los iones en este vidrio es muy reducida y la separación de fases existente en el vidrio (Fig.6.1.6a) actúa como precursor de los cristales de fluoruro, estableciendo unas condiciones óptimas para el crecimiento cristalino.

La medida de la viscosidad en los vitrocerámicos es una de las técnicas más importantes para confirmar que además de la reducción de flúor en la matriz vítrea residual y la presencia de cristales, existe otro factor adicional el que contribuye a aumentar la viscosidad en los vitrocerámicos, como puede ser la formación de la barrera enriquecida en sílice alrededor de los cristales.

Primeramente, se realizaron medidas de elongación sobre fibras previamente tratadas térmicamente a 620 °C durante 20 y 80 h, a 640 °C durante 20 h y a 660° C durante 20 h. De acuerdo a los difractogramas de rayos-X (Fig.6.1.1) tras estos tratamientos se observa la presencia de cristales de  $\text{LaF}_3$ . A pesar de que lo ideal hubiese sido medir la viscosidad a las mismas temperaturas que las de los tratamientos térmicos, fue necesario efectuar todas las medidas a 660 °C, ya que a menores temperaturas no fue posible conseguir una elongación de las fibras.

La Fig. 6.1.12 muestra la viscosidad media de cada uno de los 4 grupos de fibras tratadas en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento. La viscosidad correspondiente al vidrio sin ningún tratamiento térmico previo (no cristalizado) también se muestra en la figura para comparar.

Se observa que la viscosidad aumenta hasta un orden de magnitud al pasar del vidrio a la fibra tratada a menor temperatura y menor tiempo, 620 °C 20 h, y un aumento de casi medio orden de magnitud al pasar de ésta a la tratada 660 °C 20 h.

En vista de los resultados de las medidas anteriores, se llevaron a cabo medidas de viscosidad por micro-indentación en función del tiempo a 3 temperaturas: 620, 660 y 680 °C. Los resultados se muestran en la Fig.6.1.13.

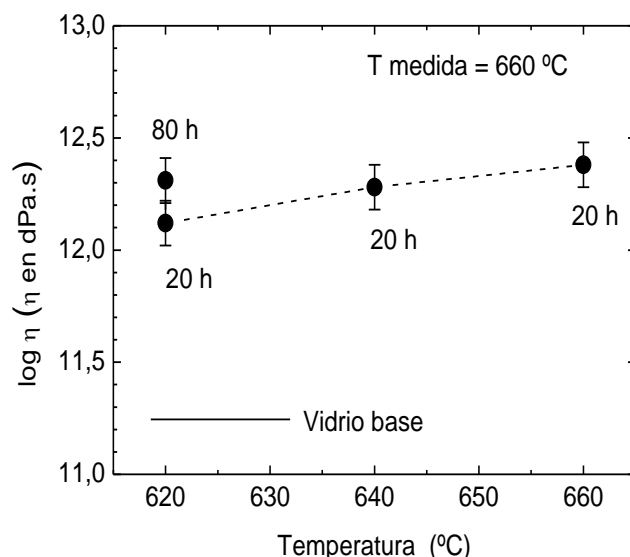


Figura 6.1.12: Viscosidad de fibras tratadas térmicamente en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento. La viscosidad ha sido medida a 660 °C. La viscosidad del vidrio sin tratar también se muestra.

Se observa un aumento lineal de la viscosidad de casi medio orden de magnitud en 5 horas de medida, de 2 a 7 h (0,30 a 0,84 en escala logarítmica) en los tratamientos a más baja temperatura, 620 y 660 °C. A 680 °C la viscosidad es menor que las otras dos medidas anteriores durante toda la medida y su aumento en estas 5 h de experimento es más suave, 0,2 órdenes de magnitud de aumento.

El incremento lineal en el logaritmo de la viscosidad con la fracción cristalina en volumen, ha sido observado en sistemas de vidrios de disilicato de litio [13] y aluminosilicato de litio [14]. La pendiente de la recta que une los puntos experimentales se puede expresar como  $3k$ , de acuerdo a la Ec.4.24. Los valores de  $k$  para cada temperatura se pueden comparar con los valores de  $p$  de la Figura 6.1.3b, ya que ambas constantes evalúan la variación de la fracción cristalina con el tiempo. Los valores encontrados para  $k$  a cada temperatura son: 0,22 a 620 °C, 0,18 a 660 °C y 0,16 a 680 °C (Fig.6.1.13), los cuales son similares a los determinados a partir del incremento de tamaño de cristal (Fig. 6.1.3b).

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

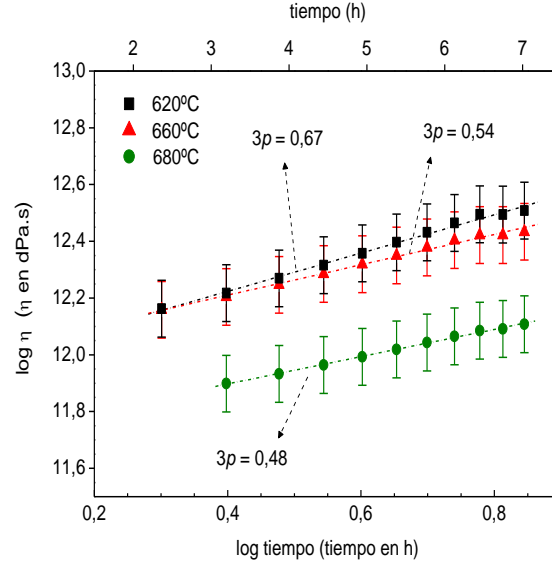


Figura 6.1.13: Viscosidad en función del tiempo a 620, 660 y 680 °C medida por micro-indentación en escala doble logarítmica. Los datos experimentales se han ajustado a una recta con pendiente  $3p$ .

Para evaluar el efecto de la cristalización se ha calculado la viscosidad relativa según la Ec.4.25. Cogiendo los valores de viscosidad de la Fig. 6.1.12, correspondientes a la matriz vítrea,  $\log \eta_m = 10,23$ , y al máximo valor de viscosidad que se alcanza en los vitrocerámicos,  $\log \eta_{GC} = 11,4$ , para el tratamiento de 660 °C durante 20 h, se obtiene una viscosidad relativa  $\eta_r$  igual a 14,8. Este valor de viscosidad relativa para una fracción cristalina entorno al 5% (obviando los pequeños cambios en densidad de los dos líquidos) indica que el aumento en viscosidad efectiva es atribuible a un factor diferente a tener cristales suspendidos. Se ha determinado una viscosidad relativa de hasta 2 en micro-cristales esféricos y en forma de plaquetas en fundidos de silicato, donde la composición química del vidrio y de la fase cristalina es la misma o los cristales actúan como un material de relleno inerte [15]. El valor tan alto de viscosidad relativa obtenido se asume que refleja una separación de fases líquido-líquido, la cual cambia la composición química de la matriz hacia otra de mayor resistencia a la fluencia. La separación de fases en el vidrio enriquecida en modificadores de red ( $\text{LaF}_3$ ) conduce inicialmente a núcleos amorfos blandos, los cuales se van haciendo gradualmente más rígidos conforme transcurre la cristalización en estas gotas separadas. Sin embargo, asumimos que los efectos de los cambios en la composición sobre la viscosidad efectiva, igual que en el  $T_g$ ,

son mucho mayores que aquellos relacionados con la presencia de inclusiones blando/rígido y serían una consecuencia de la formación de una capa rígida rica en sílice en torno a los cristales. Este incremento en viscosidad se ha observado también en vitrocerámicos de  $\text{CaF}_2$  y  $\text{BaF}_2$  en los que, a diferencia de este sistema, la cristalización se produce sin separación de fases previa, a partir de un vidrio base homogéneo.

### 6.1.6. Resonancia Magnética Nuclear

Para mayor claridad de los resultados que nos aporta esta técnica se ha decidido incluir en este apartado, los espectros correspondientes al vidrio base junto con los de los correspondiente vitrocerámicos.

#### 6.1.6.1. RMN de $^{27}\text{Al}$

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  del vidrio precursor y de los vitrocerámicos obtenidos a 620 y 700 °C durante 20 h se muestran en la Fig. 6.1.14.

Los tres espectros presentan una banda principal de resonancia a 60 ppm, que corresponde a átomos de Al en coordinación tetraédrica, Al (IV). También aparecen dos resonancias mucho menos intensas a 30 y 0 ppm, que se asignan a aluminio en coordinación 5 y 6, Al (V) y Al (VI), respectivamente. Se puede observar que la cantidad de Al(V) y Al (VI) disminuye ligeramente en los vitrocerámicos respecto al vidrio precursor, pero se puede concluir que no se observan grandes cambios al pasar del vidrio a los vitrocerámicos, a pesar de que parte de los iones flúor migran de entornos Al-F-Na a entornos de  $\text{LaF}_3$ .

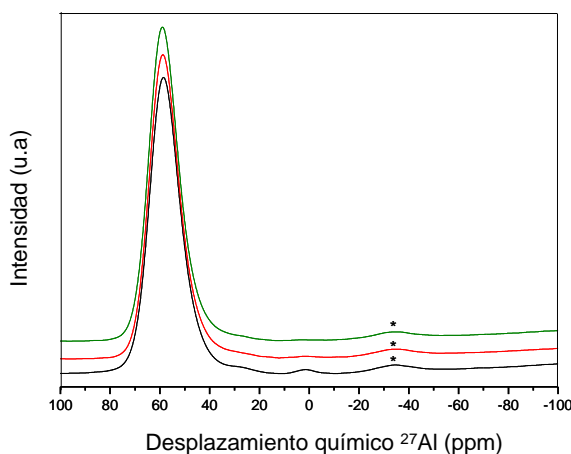


Figura 6.1.14 : Espectros de RMN del núcleo  $^{27}\text{Al}$  del vidrio 55Si10La (negro) y de los vitrocerámicos obtenidos a 620°C (rojo) y 700°C (verde) durante 20 h.



6.1.6.2. RMN de  $^{19}\text{F}$ 

La Fig. 6.1.15 muestra los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio 55Si10La, junto con vitrocerámicos obtenidos a 620 y 700 °C durante 20 h. Se observan características muy similares a las que se observaban en el vidrio 40Si12La de la referencia [16]. El vidrio 55Si10La presenta una banda de resonancia a -180 ppm. En base al trabajo de Kiczensky y col. [17], la fase  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  tiene una sola banda de resonancia de  $^{19}\text{F}$  centrada a -182 ppm, asignada a enlaces  $\text{Al-F-Na}(4)$ , es decir, un Al y 4 Na en la primera esfera de coordinación, de ahí que la banda observada a -180 ppm en el vidrio estudiado se haya asignado a este entorno de flúor. Una segunda banda de resonancia se observa de 50 a -40 ppm con el máximo a -19 ppm. Kiczensky [18] atribuye este desplazamiento químico a iones flúor en diferentes entornos en la forma de enlaces  $\text{La-F}$ . La anchura de esta banda soporta esta atribución e indica que núcleos de pre-cristalización de  $\text{LaF}_3$  existen ya en el vidrio, aunque con alto grado de desorden. Por último, la banda de resonancia observada a -139 ppm es debida a la sonda utilizada.

Por otro lado, los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de los vitrocerámicos de esta composición muestran al igual que el vidrio una banda a -185 ppm atribuida a grupos  $\text{Al-F-Na}$ , además de tres bandas estrechas adicionales situadas a 26, 18 y -22 ppm. De acuerdo con el reciente trabajo de Sroda [19], las bandas de resonancia atribuidas al  $\text{LaF}_3$  cristalino aparecen a 26, 19 y -23 ppm, correspondientes a iones de fluoruro interactuando con la estructura local de la primera esfera de coordinación  $\text{F-La}(3)$ , y con tres iones lantano vecinos y uno más distante,  $\text{F-La}(3+1)$ . Por lo tanto, las tres señales corresponden a sitios de flúor en las posiciones cristalinas del  $\text{LaF}_3$  de los vitrocerámicos. La relación de intensidades de las tres bandas es 1:2:6, lo que está de acuerdo con la proporción de sitios en la estructura tipo tisonita de esta fase. Es importante destacar que a partir de estos espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  se ha podido profundizar en el mecanismo que da lugar a la cristalización de  $\text{LaF}_3$ : los átomos de flúor en enlaces  $\text{La-F}$  actúan como núcleos de cristalización que dan lugar a la formación de cristales de  $\text{LaF}_3$  con el tratamiento térmico del vidrio. Dado que el área de la banda correspondiente a entornos  $\text{Al-F-Na}$  disminuye visiblemente al pasar del vidrio a los vitrocerámicos, se deduce que existe difusión de flúor desde estos

enlaces para crear enlaces La-F y formar los cristales de  $\text{LaF}_3$ , pero existe aún flúor remanente en el vidrio en entornos Al-F-Na.

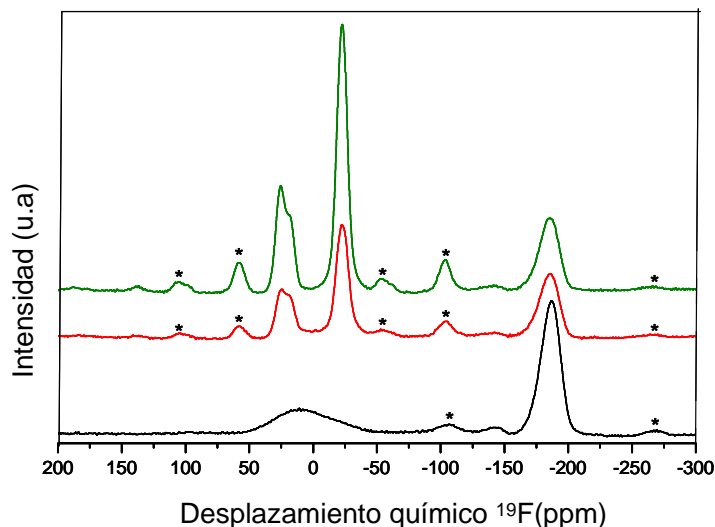


Figura 6.1.15: Espectros de RMN del núcleo  $^{19}\text{F}$  del vidrio 55Si10La (negro) y de los vitrocerámicos obtenidos a  $620^\circ\text{C}$  (rojo) y  $700^\circ\text{C}$  durante 20 h (verde). Las bandas de rotación se marcan con \*.

### 6.1.7. Efecto de la adición de dopantes en la cristalización de $\text{LaF}_3$

Como ya se indicó en el capítulo 5, el vidrio 55Si10La ha sido dopado con 1 % mol  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (vidrios 55Si10La-1Tm) y con 0.5 % mol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (vidrio 55Si10La-05Eu). En esta sección se detallará la influencia que tiene la adición de estos dopantes en la cristalización de  $\text{LaF}_3$  en esta composición.

En el apartado 5.5.2 se mostraron las diferencias más importantes entre los vidrios 55Si10La y 55Si10La-1Tm. A continuación se analizará la influencia que tiene la adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  en la cristalización de  $\text{LaF}_3$  al comparar los vitrocerámicos provenientes de ambos vidrios, mediante diferentes técnicas experimentales.

#### 6.1.7.1. Difracción de Rayos-X

Al igual que el vidrio no dopado, el vidrio 55Si10La-1Tm fue tratado térmicamente a  $620^\circ\text{C}$  desde 1 a 80 h. Todos los vitrocerámicos obtenidos fueron transparentes. La Fig.6.1.16 muestra los difractogramas correspondientes a esta cinética de cristalización.

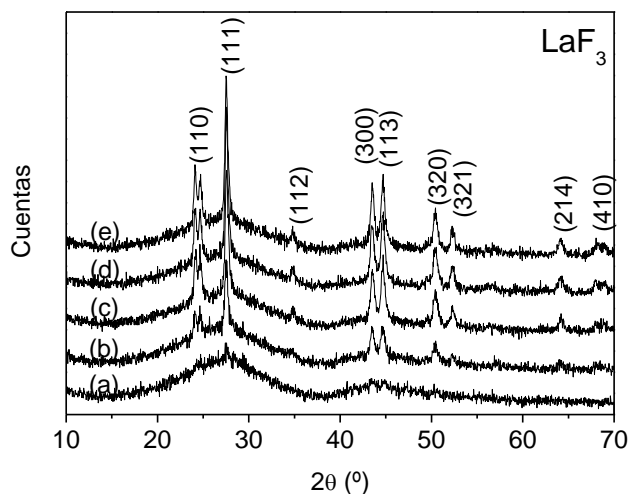


Figura 6.1.16: Difractogramas de Rayos-X de los vitrocerámicos 55Si10La-1Tm, obtenidos a 620 °C durante 10 h (a), 20 h (b), 42 h (c), 64 h (d) y 80 h (e). Los planos de difracción del  $\text{LaF}_3$  están indicados.

No se observan picos de difracción hasta las 10 h de tratamiento. Los picos de difracción corresponden a la cristalización de  $\text{LaF}_3$  (JDCPS 32-0483), por lo que la adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  no influye en la fase cristalina que precipita, pero sí en la cinética de cristalización. Los picos de difracción se estrechan a medida que avanza el tiempo de tratamiento, signo del aumento progresivo de fracción cristalina. Al comparar la forma de los picos de difracción con los de la Fig.6.1.1a correspondientes a los vitrocerámicos no dopados obtenidos a la misma temperatura, 620 °C, se observa que los picos son más estrechos en los vitrocerámicos dopados, lo que da una idea preliminar de una mayor cristalinidad, que como se verá más adelante corresponde a un tamaño de cristal mayor.

Como se explicó en la Introducción, los iones lantánidos  $\text{Ln}^{3+}$  pueden sustituir a los iones  $\text{La}^{3+}$  en la red cristalina, lo que produciría una reducción en los parámetros de red del  $\text{LaF}_3$ . De acuerdo con la ley de Bragg (apartado 3.6), valores menores de parámetros de red producen valores mayores de ángulos de difracción, y el consiguiente desplazamiento de los picos de difracción hacia valores mayores de  $2\theta$ . En este caso, los picos de difracción poseen una anchura importante, debida principalmente al tamaño nanométrico de los cristales de  $\text{LaF}_3$ , por lo que es difícil distinguir un pequeño desplazamiento de dichos picos.

El tamaño de cristal se calculó de acuerdo a la ecuación de Scherrer (Ec.4.26), en base al pico de difracción a  $2\theta \approx 28$  (111). La variación del tamaño para la cinética de cristalización a 620 °C se muestra en la Fig 6.1.17. Por comparación se ha incluido en esta figura la variación de tamaño de los vitrocerámicos sin dopar a la misma temperatura (Fig. 6.1.1a).

La pequeña intensidad de los picos de difracción del vitrocerámico obtenido tras 10 h de tratamiento hace muy difícil el cálculo de tamaño de cristal para este vitrocerámico, por lo que se ha calculado el tamaño de cristal a partir de 20 h de tratamiento.

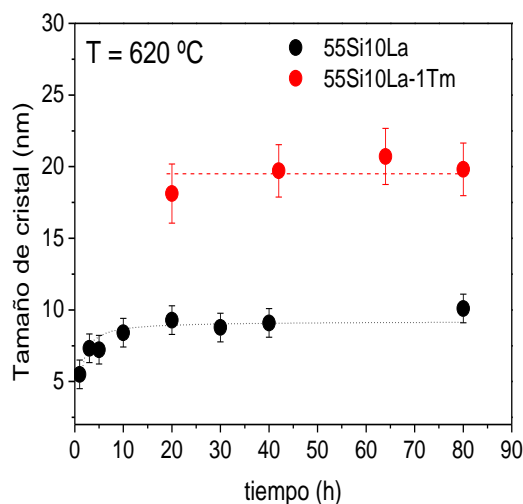


Figura 6.1.17: Variación del tamaño de cristal en función del tiempo en los vitrocerámicos 55Si10La-1Tm y 55Si10La obtenidos a 620 °C desde 1 a 80 h.

Estos resultados ponen de manifiesto que existe un retraso en la cristalización en el vidrio dopado respecto al no dopado, ya que éste último presenta claros picos de difracción desde tiempos tan cortos como 1 h a, 620 °C, mientras que en el vidrio dopado no se detectan picos de difracción antes de 10 h de tratamiento a la misma temperatura. Además, la variación del tamaño de cristal con el tiempo en los vitrocerámicos dopados no exhibe un crecimiento inicial rápido seguido de una estabilización, como se veía en la Fig. 6.1.3, sino que el tamaño cristalino se estabiliza desde las 20 h de tratamiento a aproximadamente 19 nm. Se observa un incremento de aproximadamente 9 nm en los cristales dopados respecto a los no dopados, lo que está de acuerdo con una menor anchura de pico de difracción. Hu *y col.* [20] publicaron un comportamiento similar en vitrocerámicos que contiene cristales de LaF<sub>3</sub>

dopados con  $\text{Er}^{3+}$ , atribuyéndolo a que la actividad, entendida como una concentración efectiva, de los iones lantánidos en el interior de cristales es probablemente mayor que aquellos situados en la superficie de éstos, promocionando la movilidad de los iones en superficie y aumentando el crecimiento cristalino.

Para los vitrocerámicos de 55Si10La-1Tm la representación correspondiente a la Ec.4.33 ( $\log(r)$  en función de  $\log(\text{tiempo})$ ) (ver Fig.6.1.3b), no aporta información, ya que como se indica en la Fig.6.1.17 no hay crecimiento cristalino a lo largo de la cinética de cristalización, y el valor que se obtendría del exponente de crecimiento  $p$  sería prácticamente nulo.

Se ha llevado a cabo el refinamiento Rietveld para el vitrocerámico 55Si10La-1Tm obtenido a 620 °C durante 40 h, el mismo tratamiento desarrollado en el vitrocerámico sin dopar, en el que también se calculó la fracción cristalina por este método (Fig. 6.1.5). Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, la fracción en peso de  $\text{LaF}_3$  en este vitrocerámico dopado es  $\sim 6,3\%$  en peso (3,12 % en volumen), muy similar al calculado en el vitrocerámico no dopado, 5,12% (2,44 % en volumen).

#### 6.1.7.2. Difracción de Neutrones

Con el objeto de explicar el retraso en la cristalización del vidrio 55Si10La-1Tm respecto al 55Si10La, se llevaron a cabo experimentos de difracción de neutrones *in situ*. Para ello se siguió la evolución de los difractogramas de la cinética a 620 °C durante 5 h. De esta manera se ha podido identificar con mucha exactitud el inicio de la cristalización en ambos vidrios, a partir del momento en el que aparecían los primeros picos de difracción. La Fig.6.1.18 muestra los difractogramas obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento, junto con una representación tridimensional de toda la medida, para los dos vidrios estudiados. En el vidrio no dopado (Fig.6.1.18a) el primer difractograma recogido ya presenta picos de difracción correspondientes al  $\text{LaF}_3$ , es decir, a 2 minutos del tratamiento a 620 °C. Los picos de difracción de neutrones aparecen en los ángulos 40, 45, 74 y 75° ( $2\theta$ ), correspondientes a aquellos observados en los difractogramas de rayos-X (Ec.3.4). Los picos de difracción se intensifican y estrechan conforme avanza el tratamiento térmico hasta 5 h, tiempo en el cual se paró la medida.

Por el contrario, el vidrio 55Si10-1Tm no presenta picos de difracción hasta 1h y 52 minutos de tratamiento a 620 °C (Fig.6.1.18b), evidenciándose así nuevamente un retraso en la cristalización respecto al vidrio sin dopar, y confirmando los resultados de las Fig. 6.1.17. Los picos de difracción se corresponden de nuevo con la cristalización de  $\text{LaF}_3$ , y se intensifican con el tiempo de tratamiento, indicando el aumento de fracción cristalina con el avance del tratamiento.

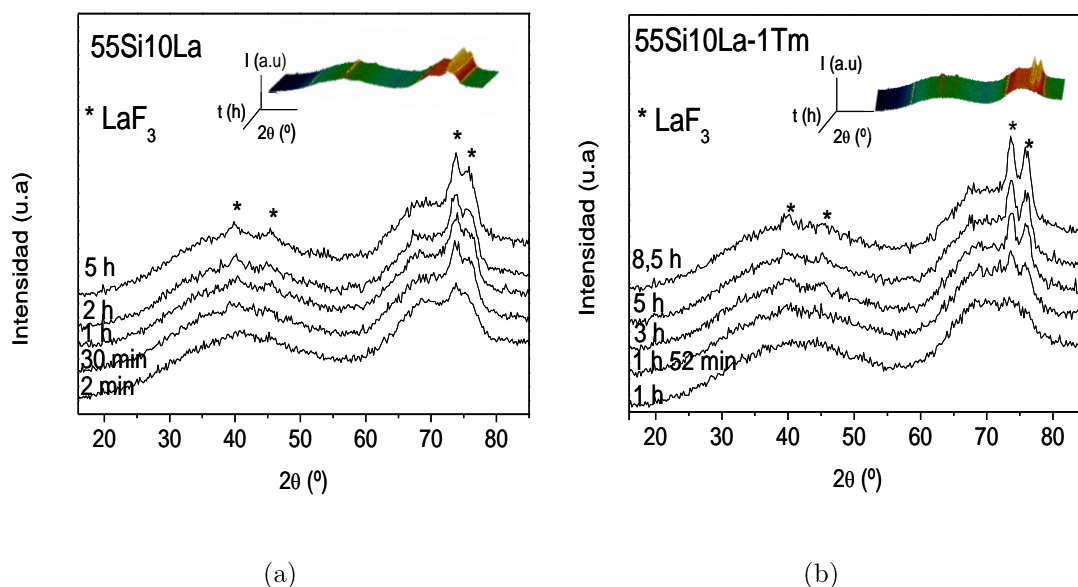


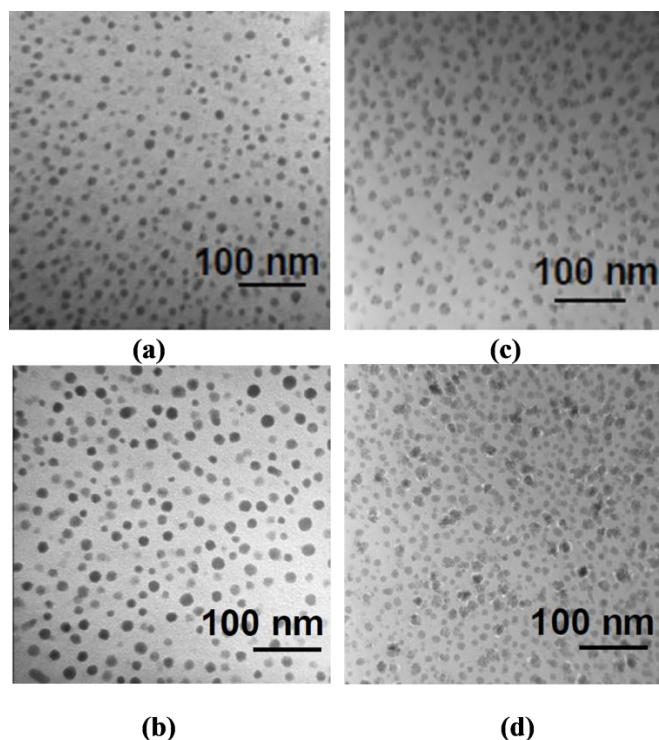
Figura 6.1.18: Difractogramas de neutrones del vidrio 55Si10La (a) y del vidrio 55Si10La-1Tm (b) en función del tiempo de tratamiento térmico a 620 °C. El difractograma tridimensional de cada uno también se muestra.

### 6.1.7.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para una mejor comparación entre el vidrio no dopado y el dopado se han incluido en esta sección micrografías TEM del sistema no dopado 55Si10La. Las Figs. 6.1.19a y b muestran las micrografías del vidrio 55Si10La y 55Si10La-1Tm, respectivamente. Ambos vidrios están separados en fases, presentando regiones amorfas de entre 15 y 20 nm de diámetro (ver el difractograma de electrones en las figuras) enriquecidas en La. La separación de fases está más extendida en el vidrio dopado 55Si10La-1Tm, lo cual contribuye a aumentar el valor del  $T_g$  respecto al vidrio sin dopar (Tabla 5.11). Barros y col. [21] también observan que la adición de dopantes como  $\text{SmF}_3$  inducen la separación de fases en vidrios que contienen  $\text{BaF}_2$ , aunque la razón todavía no está clara. Por otra parte, Sroda [22] indica que la adición de 2% mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a un vidrio de este mismo

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

sistema, provoca una mayor polimerización de la red vítrea, como consecuencia del aporte extra de oxígenos puente, aumentando el valor del  $T_g$  respecto al vidrio sin dopar, de manera similar al sistema estudiado, como ya se discutió en el capítulo 5.



*Figura 6.1.19: Micrografías TEM de (a) Vidrio 55Si10La, (b) Vidrio 55Si10La-1Tm, (c) vitrocerámico 55Si10La obtenido a 620 °C durante 40 h y (d) vitrocerámico 55Si10La-1Tm obtenido a 620 °C durante 40 h*

Las Figs.6.1.19c y d son las micrografías TEM del vitrocerámico no dopado y dopado respectivamente, ambos obtenidos a 620 °C durante 40 h. Se observan cristales de  $\text{LaF}_3$  distribuidos homogéneamente en ambos vitrocerámicos, en buen acuerdo con los difractogramas de rayos X de las Figs.6.1.1a y 6.1.16. Sin embargo, el vitrocerámico dopado presenta una mayor extensión de la separación de fases, la cual podría contener junto con los cristales de  $\text{LaF}_3$  zonas amorfas, que no contribuirían a aumentar la fracción cristalina, ya que como se ha visto a través del refinamiento Rietveld las fracciones cristalinas, aunque algo mayor en el dopado, son muy similares. Además, en la micrografía 6.1.20d se observan aglomerados.

6.1.7.4. *Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)*

De forma análoga al vidrio 55Si10La, también se ha llevado a cabo un estudio de DSC en el vidrio 55Si10La-1Tm, a partir de las curvas DSC obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento (Fig. 6.1.20). A partir de la Ec.4.6, se ha obtenido el valor de parámetro de Avrami,  $n = 1$  (Fig.6.1.21).

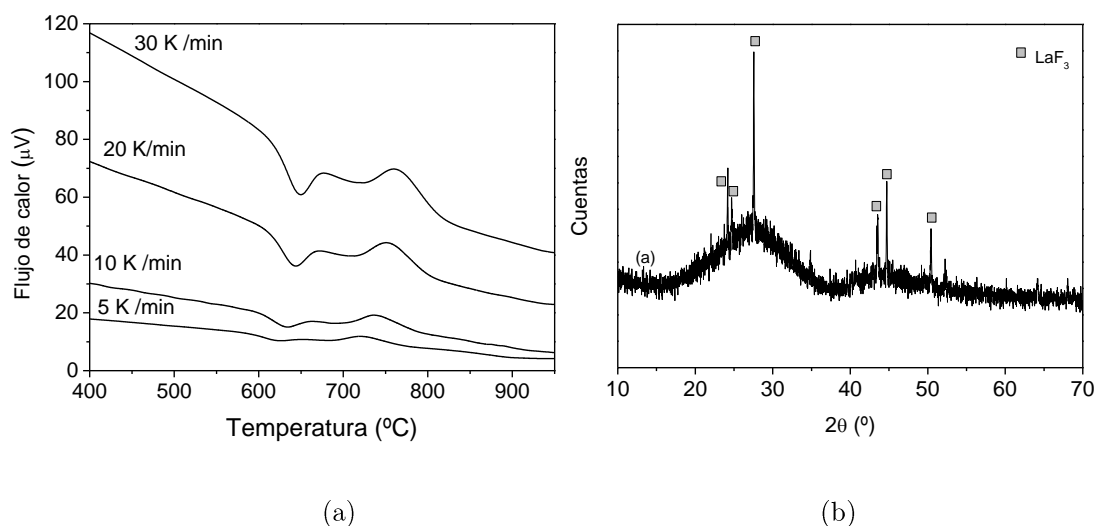


Figura 6.1.20: (a) Curvas DSC del vidrio 55Si10La-1Tm recogidas de 5 a 30 °C/min. (b) Difractograma de Rayos-X del vidrio 55Si10La tratado a 752 °C durante 1 h.

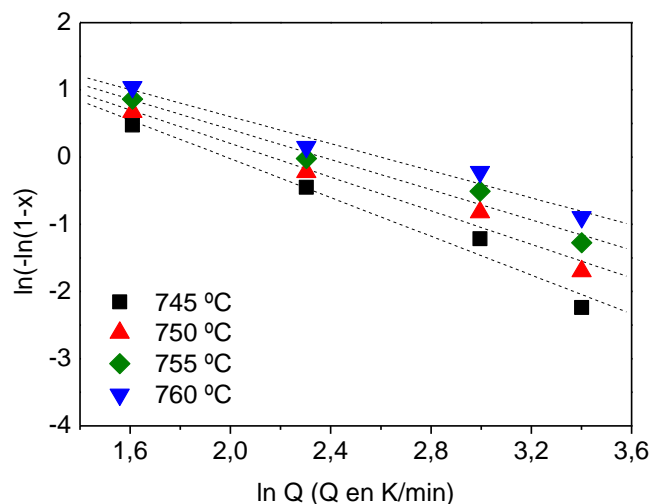


Figura 6.1.21: Representación de Ozawa a partir de los datos de la Figura 6.1.24 desde 660 a 680 °C para la determinación del parámetro de Avrami  $n$ .

A partir de las ecuaciones 4.7-4.9 (KTAB), se ha calculado la energía de activación para el vidrio 55Si10La-1Tm (Figura 6.1.22a), cuyo valor es 350 kJ/mol, muy similar al obtenido por la ecuación de Marseglia (Ec.4.10), 351



kJ/mol (Fig.6.1.22b). Por otro lado, a partir de la ecuación de Matusita (Ec.4.11) (Fig.6.1.22b), el parámetro  $m$  es 0,98, el cual se aproxima a  $m=1$ .

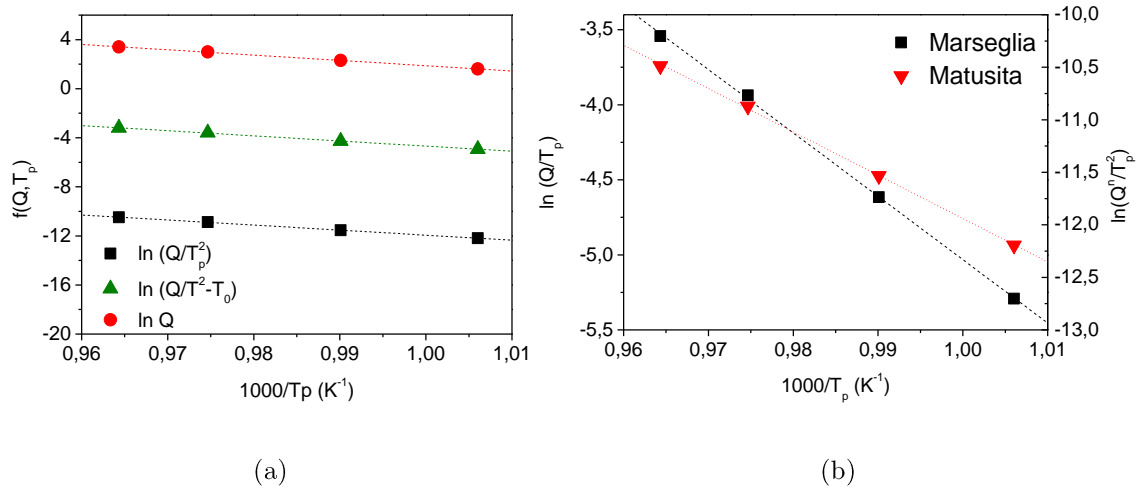


Figura 6.1.22: (a) Representaciones de ■ Kissinger, ▲ Takhor y ● Augis-Bennett construidos a partir de los datos de la Figura 6.20. (b) Representaciones de Marseglia y Matusita.

De acuerdo a la Tabla 4.4, para  $n = m = 1$  el mecanismo de cristalización es igual al obtenido para el vidrio no dopado 55Si10La, es decir un mecanismo de cristalización en volumen a partir de un número constante de núcleos (vidrio separado en fases), en el que el número de núcleos es independiente de la velocidad de calentamiento. El crecimiento cristalino ocurre en dos dimensiones, con una tasa de crecimiento proporcional a  $\sqrt{t}$ , es decir, controlada por difusión.

Como se vió en la Tabla 6.1.4, la energía de activación para el vidrio no dopado 55Si10La, es de 338 kJ/mol, ligeramente inferior a la calculada para el vidrio 55Si10La-1Tm, lo que apoya el retraso del proceso de cristalización en el vidrio dopado. Estos resultados sugieren que el tamaño de núcleo crítico para dar lugar a los cristales aumenta con la adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 6.1.7.5. Viscosidad

De acuerdo a la Fig. 5.9, en la que se exponen las curvas viscosidad-temperatura del vidrio dopado y no dopado, a la temperatura de obtención de los vitrocerámicos, 620 °C, la viscosidad del vidrio dopado es el doble que la correspondiente al vidrio sin dopar ( $\log \eta = 12,97$  and 12,64 respectivamente), lo cual apoya una mayor energía de activación para la cristalización y un retraso de ésta en el vidrio dopado respecto al no dopado.

Al igual que en el vidrio sin dopar 55Si10La, también se realizaron medidas de viscosidad en función del tiempo a una temperatura constante (ver Fig.6.1.13) para el vidrio 55Si10La-1Tm, a 620 °C. La variación de la viscosidad en función del tiempo se recoge en la Fig.6.1.23a. También se ha incluido en la figura los datos correspondientes al vidrio sin dopar, para su comparación.

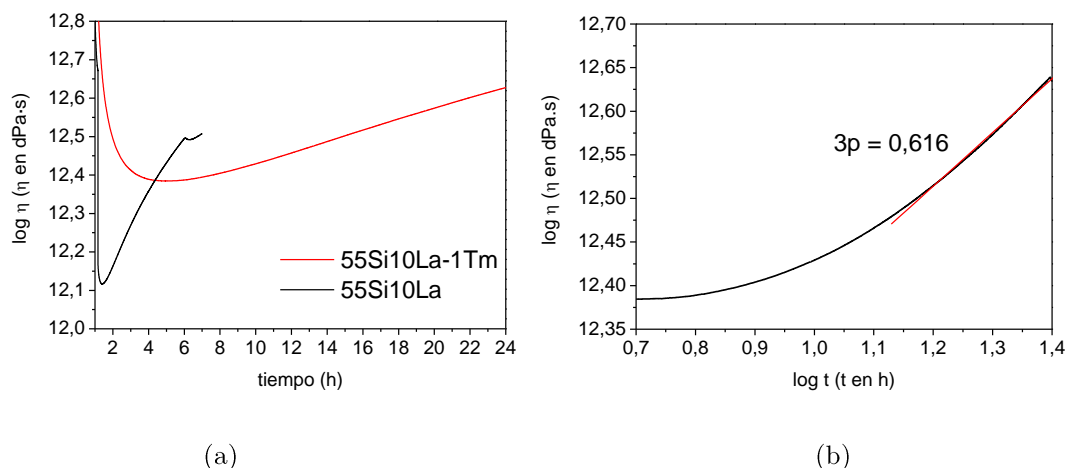


Figura 6.1.23: (a) Viscosidad en función del tiempo a 620 °C medida por micro-indentación de los vidrios 55Si10La y 55Si10La-1Tm. (b) Viscosidad en función del tiempo a 620 °C medida en escala doble logarítmica. Los datos experimentales desde 1,15 a 1,40 unidades log de tiempo se han ajustado a una recta con pendiente  $3p$ .

Desde que el horno del viscosímetro alcanza los 620 °C (2 h aproximadamente) hasta aproximadamente 4 h, la viscosidad del vidrio 55Si10La-1Tm es mayor que la del vidrio 55Si10La, lo que está de acuerdo con la curva viscosidad-temperatura de la Fig. 5.9. A partir de 4 h a 620 °C, la viscosidad del vidrio 55Si10La-1Tm se sitúa por debajo de la del vidrio sin dopar y va aumentando de una manera más suave que la de éste. Así, el vidrio 55Si10La-1Tm adquiere una viscosidad de  $10^{12,5}$  dPa.s tras 15 h de medida a 620 °C, mientras que el vidrio sin dopar alcanza esa misma viscosidad mucho antes, a las 7 h, lo que indica una cristalización más rápida en éste último. Siguiendo el procedimiento anterior, se ha ajustado el tramo más recto, desde 10 a 24 h (1,15-1,40 en escala logarítmica) a una recta (Fig. 6.1.23b), obteniéndose una pendiente  $3p = 0,616$ , que corresponde a un valor de exponente de crecimiento  $p$  de 0,205, el cual es ligeramente inferior al obtenido en la Fig. 6.1.13 para el vidrio no dopado, 0,22. Este resultado coincide con un crecimiento cristalino más lento en este intervalo de tiempo, comparado con el vidrio no dopado. Además, el hecho de que en las primeras horas de tratamiento el vidrio dopado

sea dos veces más viscoso que el vidrio no dopado, influye significativamente en el retraso en la cristalización.

#### 6.1.7.6. Caracterización estructural por espectroscopía Raman

La Fig.6.1.24a muestra los espectros Raman del vidrio 55Si10La-1Tm y de su vitrocerámico obtenidos a 620 °C durante 40 h. La mayor parte de las bandas son comunes en los dos materiales.

La bandas a 480 cm<sup>-1</sup> y 570 cm<sup>-1</sup> corresponden a enlaces Si-O-Si y Si-O-Al respectivamente, de acuerdo a lo publicado por Chah y col. [23] para vidrios de aluminosilicato. Gusowski y col. [24] recogen bandas a 463 y a 457 cm<sup>-1</sup> en fases cristalinas de la forma K<sub>3</sub>LnF<sub>6</sub> (donde Ln = Gd o Y) correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétricas de enlaces Ln-F, que en este caso podrían atribuirse a enlaces La/Tm-F.

La banda a 720 cm<sup>-1</sup> puede asociarse al modo de flexión de la red de silicato (775 cm<sup>-1</sup>) junto con la vibración de estiramiento de los tetraedros AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> (700 cm<sup>-1</sup>) [23].

Entre 800 y 1200 cm<sup>-1</sup> se sitúa una banda centrada a 1000 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al modo de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O, que recogen las diferentes unidades Q<sup>n</sup> de los tetraedros de SiO<sub>4</sub> [23].

La mayor diferencia entre el vidrio y el vitrocerámico está en el rango 200-400 cm<sup>-1</sup>. En esta región del espectro, los vitrocerámicos presentan cuatro bandas a 235, 288, 356 and 382 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con lo publicado por Sroda y col. [25], el espectro Raman de la fase pura de LaF<sub>3</sub> presenta cuatro bandas a 383, 362, 307, 289 cm<sup>-1</sup>. Las bandas débiles del vidrio a 224 y 317 cm<sup>-1</sup> podrían ser atribuidas a los núcleos de pre-cristalización que se observan por TEM en la Fig.6.1.20a, debido a la separación de fases que sufre el vidrio.

La Fig.6.1.24b compara el vitrocerámico sin dopar y dopado, ambos obtenidos a 620 °C durante 40 h. La intensidad de la banda a 241 cm<sup>-1</sup> decrece en el vitrocerámico dopado respecto al no dopado. Bodwen y col. [26] recogen que la intensidad relativa de las bandas a 366 and 388 cm<sup>-1</sup> en la fase pura de LaF<sub>3</sub> es sensible a la orientación del cristal, por lo que para el caso de la banda a 241 cm<sup>-1</sup> podría atribuirse a un comportamiento similar, o incluso a la distorsión que sufre la red de esta fase cuando el Tm<sup>3+</sup> es incorporado en su estructura, afectando a la intensidad de esta banda.

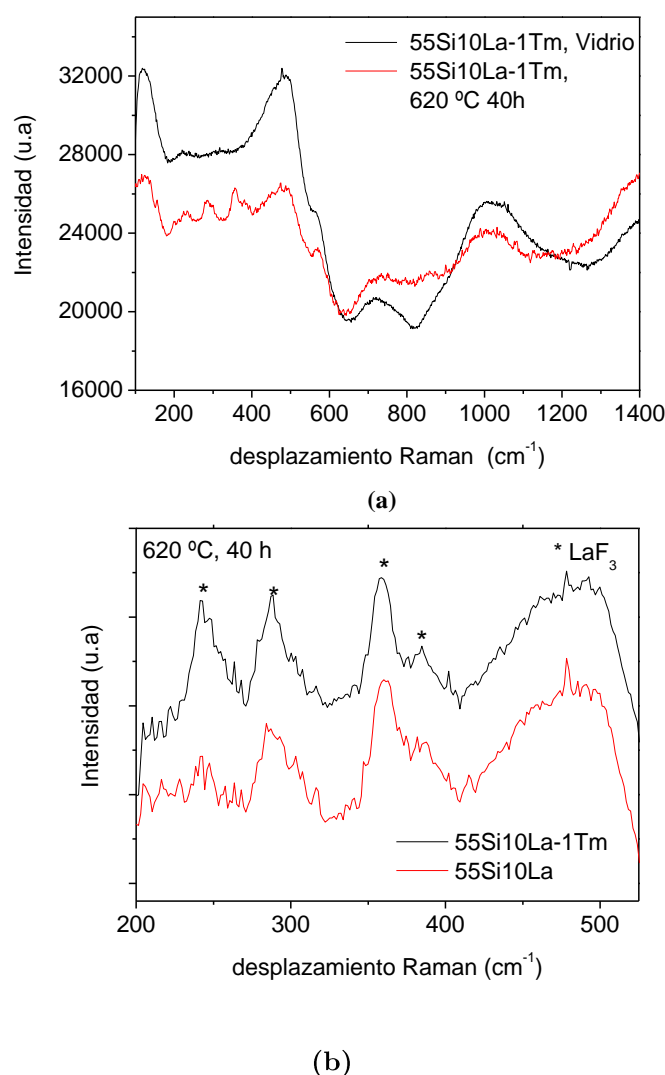


Figura 6.1.24: (a) Espectros Raman del vidrio 55Si10La-1Tm, y del vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h. (b) Espectros Raman de los vitrocerámicos 55Si10La y 55Si10La-1Tm obtenidos a 620 °C durante 40.

#### 6.1.7.7. Absorción de Rayos X: XANES y EXAFS

Mediante esta técnica se han analizado los entornos de los iones La<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> en el vidrio 55Si10La-1Tm, y en los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 h y 40 h. Aunque el primer tratamiento no de lugar a claros picos de difracción de rayos-X, es de gran utilidad para compararlo con el vitrocerámico obtenido tras 40 h y ver cómo influye el crecimiento cristalino.

El borde de absorción L<sub>3</sub> del Tm aparece a 8653,74 eV, como muestra su espectro XANES de la Fig. 6.1.25, que corresponde al estado de oxidación +3. No se observa ningún otro pico de absorción adicional en los materiales estudiados. Si hubiera, por ejemplo Tm<sup>2+</sup> aparecería otro pico a energías

inferiores a 8653,74 eV, ya que el borde de absorción aumenta con el estado de oxidación.

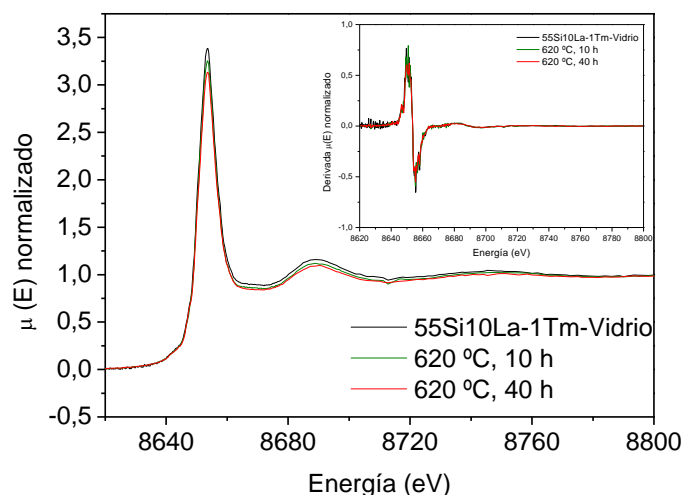


Figura 6.1.25: Espectro XANES normalizado medido en el borde  $L_3$  del Tm del vidrio 55Si10La-1Tm y de los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 y 40 h. En su interior se representa la función derivada.

De la derivada de la función  $\mu(E)$ , que se muestra en el interior de la Fig.6.1.25 se ha extraído la energía de ionización  $E_0$  de cada uno de los tres materiales estudiados, y que se muestran en la Tabla 6.1.5. Se observa que  $E_0$  aumenta al pasar del vidrio a los vitrocerámicos, y comparando éstos entre sí,  $E_0$  aumenta al pasar de las 10 a las 40 h de tratamiento térmico. Este aumento de la  $E_0$  con la cristalización apoya el hecho de que gran parte de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  se encuentren en entornos de flúor, ya que al ser éste más electronegativo que el oxígeno (electronegatividades de 3,98 frente a 3,44), atrae más a los electrones del  $\text{Tm}^{3+}$ , aumentando su energía de ionización.

Además, se han medido los espectros XANES de muestras cristalinas de  $\text{TmF}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  como referencias (Fig.6.1.26). Los valores de  $E_0$  son de 8651,23 eV para el  $\text{TmF}_3$ , lo que está en buen acuerdo con el resultado encontrado para el vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h, y de 8649,68 eV para el de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , que soporta el valor obtenido para el  $E_0$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en el vidrio. Por lo tanto, estos resultados son una evidencia de que existe un entorno rico en flúor alrededor del  $\text{Tm}^{3+}$  en los vitrocerámicos. La anchura del pico correspondiente al borde de absorción da una idea de la cristalinidad. Como se puede ver en la

6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de  $\text{LaF}_3$

Tabla 6.1.5, la anchura disminuye al pasar del vidrio a los vitrocerámicos, lo que indica que los iones  $\text{Tm}^{3+}$  se encuentran en entornos cristalinos tras los tratamientos térmicos.

Tabla 6.1.5:  $E_0$  extraída del análisis de los espectros XANES normalizados de la Figs.6.1.25 y 6.1.26.

	55Si10La-1Tm Vidrio	620°C-10 h	620°C-40 h
$E_0$ (eV)	8649,56	8650,91	8651,68
Anchura función Lorenziana ( $L_3$ )	5,289	5,184	5,0001

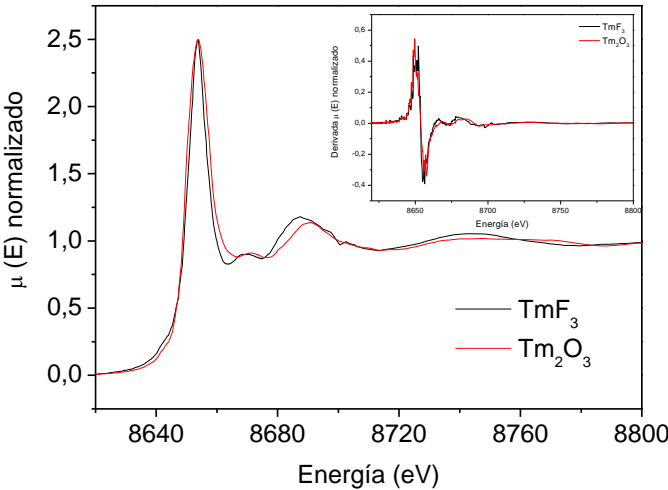


Figura 6.1.26: Espectro XANES normalizado medido en el borde  $L_3$  del Tm del  $\text{TmF}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

El análisis de la zona EXAFS comienza con convertir la función  $\mu(E)$  en una función de onda  $\chi(k)$  (Ecs.4.39-4.40), que se representa en la Fig.6.1.27.

La transformada de Fourier (FT) de la función  $\chi(k)-k^2$  para la obtención de la función radial  $R$  fue obtenida en el rango de  $k$  de 1 a 6  $\text{\AA}^{-1}$ . La Fig.6.1.28 muestra las funciones radiales del ion  $\text{Tm}^{3+}$  en la composición dopada.

La Tabla 6.1.6 muestra las distancias  $R$  del Tm al primer vecino en las muestras y referencias estudiadas.

6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de LaF<sub>3</sub>

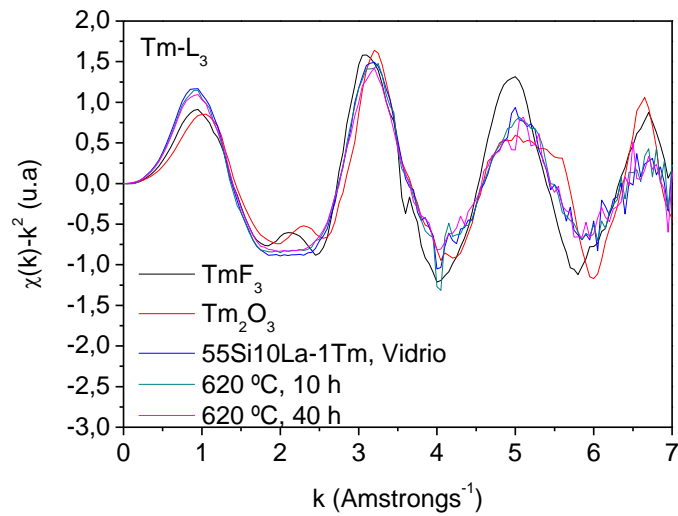


Figura 6.1.27: Oscilaciones XAFS del  $Tm^{3+}$  en el vidrio 55Si10La-1Tm, en los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 y 40 h y en las referencias  $TmF_3$  y  $Tm_2O_3$ .

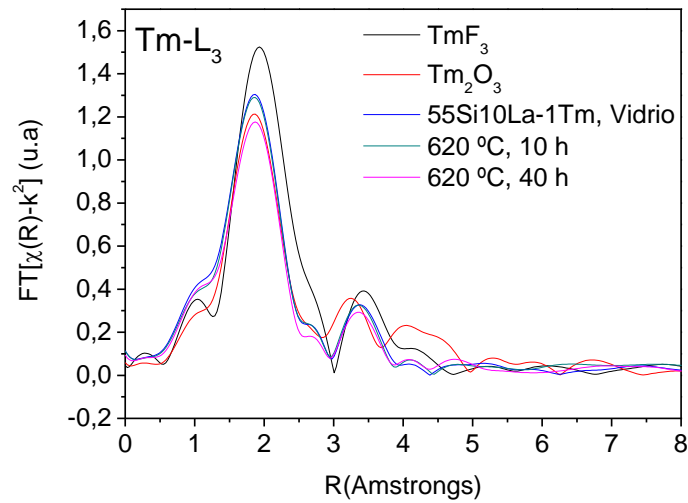


Figura 6.1.28: Función radial del  $Tm^{3+}$  en el vidrio 55Si10La-1Tm, en los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 y 40 h y en las referencias  $TmF_3$  y  $Tm_2O_3$ .

Tabla 6.1.6: Distancias del  $Tm^{3+}$  al primer y segundo vecino en los materiales estudiados y en referencias cristalinas. Las distancias del  $La^{3+}$  en el  $LaF_3$  también se muestran por comparación.

Tm-L <sub>3</sub>	55Si10La-1Tm Vidrio	620°C-10 h	620°C-40 h	TmF <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub> (La-L <sub>3</sub> )
R (Å) primer Vecino	1,87	1,87	1,87	1,93	1,87	2,05

## 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de LaF<sub>3</sub>

La función radial del Tm<sup>3+</sup> del vidrio y vitrocerámicos en la Fig.6.1.28 representa dos contribuciones bien diferenciadas. Por un lado, a valores bajos de R, es decir, dentro del orden a corto alcance, predomina un entorno mayoritariamente de óxido, ya que las funciones radiales tanto del vidrio como de los vitrocerámicos son muy similares a la del Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en este intervalo, y las distancia del Tm<sup>3+</sup> a su primer vecino son iguales a las del Tm<sup>3+</sup> en el Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (1,87 Å, ver Tabla 6.1.6). Sin embargo, la segunda contribución surge a mayores valores de R, donde se observa que la función radial del vidrio y vitrocerámicos tiene la misma estructura que la función radial del TmF<sub>3</sub>, y es muy diferente a la del Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es decir, los iones Tm<sup>3+</sup> en entornos de oxígeno no tienen orden a largo alcance, por lo que no hay una estructura definida más allá del primer vecino, mientras que los iones Tm<sup>3+</sup> en entornos de flúor tienen orden a largo alcance. En el caso del vidrio, estos entornos podrían constituir una separación de fases similar a la que se ha observado en la composición no dopada de La-F, y que podría pertenecer a núcleos de pre-cristalización, mientras que en los vitrocerámicos estos resultados evidencian la localización parcial de los iones Tm<sup>3+</sup> en los cristales de LaF<sub>3</sub>.

Se ha llevado a cabo el análisis de La<sup>3+</sup> en este mismo vidrio y vitrocerámicos, así como los correspondientes de la composición no dopada, 55Si10La. La Fig.6.1.29 muestra la función  $\chi(k)$ , de la que se ha obtenido la función radial del La<sup>3+</sup> en las muestras y referencias (Fig.6.1.30). Las distancias al primer vecino del La<sup>3+</sup> se muestran en la Tabla 6.1.7.

*Tabla 6.1.7: Distancias del La<sup>3+</sup> al primer y segundo vecino en los materiales dopados y no dopados estudiados y en referencias cristalinas según el análisis de la Fig.6.1.21.*

(La-L <sub>3</sub> )	55Si10La- 1Tm Vidrio	55Si10La- 1Tm 620°C-10 h	55Si10La- 1Tm 620°C- 40 h	55Si10La Vidrio	55Si10La 620°C- 40 h	LaF <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>R (Å) primer Vecino</b>	1,90	1,90	1,90	2,15	2,11	2,05	2,21



### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de $\text{LaF}_3$

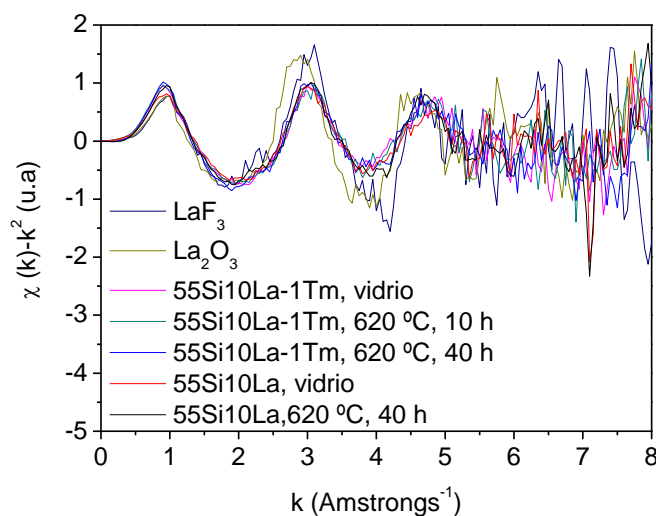


Figura 6.1.29: Oscilaciones XAFS del  $\text{La}^{3+}$  en el vidrio 55Si10La-1Tm, en los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 y 40 h y de las referencias  $\text{LaF}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

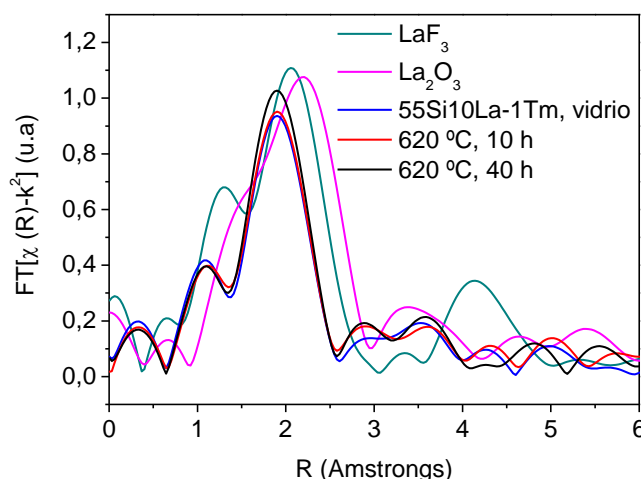


Figura 6.1.30: Función radial del  $\text{La}^{3+}$  en el vidrio 55Si10La-1Tm y en los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 y 40 h, y de las referencias  $\text{LaF}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

La función radial del vidrio 55Si10La-1Tm y sus vitrocerámicos tiene una estructura muy similar a la del  $\text{LaF}_3$ , lo que indica que a corto alcance predomina un entorno de flúor alrededor del  $\text{La}^{3+}$ , confirmando la existencia de la separación de fases La-F presente en el vidrio (Fig. 6.1.19b) y la formación de cristales a partir de ésta, en los vitrocerámicos. Los datos de la distancia del  $\text{La}^{3+}$  al primer vecino (Tabla 6.1.7) no varían del vidrio al vitrocerámico, y son algo más cortas que la distancia La-F en el  $\text{LaF}_3$ , lo que soporta una contracción de la red cristalina al incorporar a los iones  $\text{Tm}^{3+}$ . A largo alcance

es difícil analizar la estructura de las funciones radiales del vidrio y vitrocerámicos. Sin embargo, la estructura de la función radial de los vitrocerámicos es más similar a la del  $\text{LaF}_3$  que a la del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , indicando entornos de flúor con orden a largo alcance, atribuibles a los cristales de  $\text{LaF}_3$ .

Si comparamos estos resultados con los observados para la composición no dopada, 55Si10La, cuya función radial se representa en la Fig.6.1.31, encontramos que la primera esfera de coordinación del La en el vidrio y vitrocerámico es una estructura intermedia entre el  $\text{LaF}_3$  y el  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Las distancias R al primer vecino (ver Tabla 6.1.7) son mayores que las de la composición dopada y son valores intermedios entre la distancia La-O en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y La-F en  $\text{LaF}_3$ . Es decir, las funciones radiales del lantano obtenidas en el vidrio y vitrocerámico 55Si10La muestran un orden a corto alcance correspondiente tanto a entornos de óxido, como de flúor. A largo alcance, las funciones radiales del vidrio y vitrocerámico también son difíciles de interpretar, aunque se puede distinguir una mayor semejanza con la función radial del  $\text{LaF}_3$ , lo que indica que a largo alcance los iones  $\text{La}^{3+}$  se encuentra en entornos de flúor.

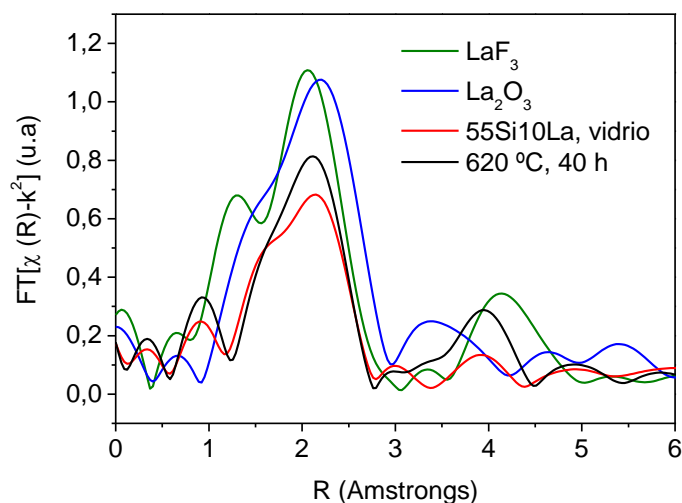


Figura 6.1.31: Función radial del  $\text{La}^{3+}$  en el vidrio 55Si10La y en los vitrocerámicos obtenidos a 620 °C durante 10 y 40 h, y de las referencias  $\text{LaF}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Resumiendo, en la composición dopada 55Si10La-1Tm, los iones  $\text{Tm}^{3+}$  se encuentran en un entorno de óxido a corto alcance y de flúor a largo alcance, (Fig.6.1.29) mientras que los iones  $\text{La}^{3+}$  se encuentran en un entorno de flúor a

corto alcance, que se mantiene a largo alcance (Fig.6.1.31). Por otro lado, en la composición no dopada, 55Si10La, (Fig.6.1.32), se observa un entorno tanto de flúor como de óxido a corto alcance, mientras que a largo alcance predomina un entorno de flúor. Esto pone de relieve la influencia de la adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la estructura del vidrio, y confirma una mayor extensión de la separación de fases, relacionada con enlaces La-F, en la composición dopada frente a la no dopada.

### **6.1.8. Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico 55Si10La-1Tm**

Para la caracterización óptica se va a comparar el vidrio 55Si10La-1Tm con el vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h. La caracterización óptica comienza con los espectros de absorbancia, a continuación espectroscopía de emisión, en la que se incluye la emisión up-conversion, y finalmente la elucidación del mecanismo que tiene lugar para esta emisión láser.

#### *6.1.8.1. Espectroscopía de Absorción*

En general, en la zona de menores longitudes de onda del espectro visible y en la región ultravioleta los vidrios experimentan una absorción muy intensa, apareciendo en esta zona el borde de absorción de los vidrios. Esta fuerte absorción se debe a transiciones electrónicas entre los ligandos (oxígeno fundamentalmente) y los iones centrales.

Los espectros de absorción del vidrio 55Si10La-1Tm y su correspondiente vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h se muestran en la Fig.6.1.32.

La transparencia en ambos materiales es muy alta. A 600 nm el vidrio tiene un 82 % de transmitancia y el vitrocerámico 76 %. Esta disminución de transmitancia en el vitrocerámico está relacionada con la cristalinidad, y es una evidencia más de que la estructura en ambos materiales es diferente. Quiao y col. [27] observan una transmitancia del 80 % en vitrocerámicos, que contienen nano-cristales de BaF<sub>2</sub> de 12 nm, lo que está en buen acuerdo con la transmitancia observada en este vitrocerámico 55Si10La-1Tm, que presenta 20 nm de tamaño de cristal (Fig.6.1.17b).

Se pueden observar cinco bandas centradas a 1670, 1210, 790, 684 y 470 nm, correspondientes a las transiciones desde el nivel fundamental del Tm<sup>3+</sup> <sup>3</sup>H<sub>6</sub> hasta los niveles excitados <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> y <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, respectivamente. De ambos

espectros no se puede concluir que parte de los iones Tm<sup>3+</sup> se hayan incorporado a la fase cristalina de LaF<sub>3</sub>, ya que no se observan diferencias entre los espectros de ambos materiales. Cuando los iones lantánidos se incorporan en sitios cristalinos, sus bandas de absorción son estrechas y bien resueltas. El hecho de que no se vean estas diferencias entre ambos materiales puede ser debido a la baja concentración de Tm<sup>3+</sup> en los cristales de LaF<sub>3</sub>, ya que si la mayoría de los iones Tm<sup>3+</sup> están en entornos de la matriz vítrea, sus correspondientes bandas de absorción son anchas, enmascarando la presencia de iones Tm<sup>3+</sup> en los entornos cristalinos.

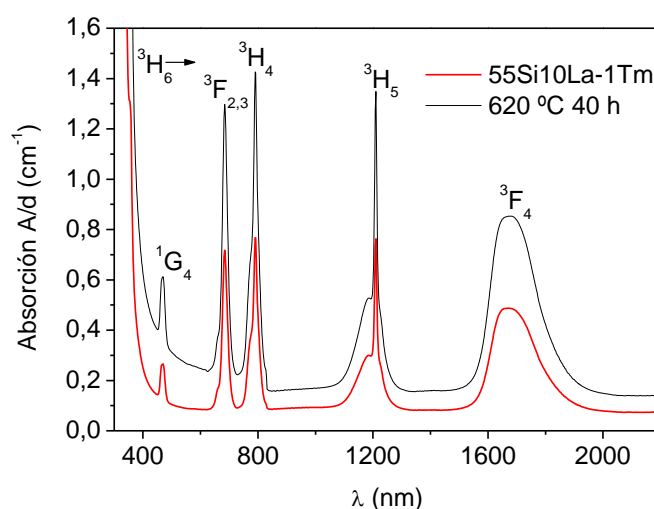


Figura 6.1.32: Espectros de absorción del vidrio 55Si10La-1Tm y su vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h.

#### 6.1.8.2. Espectroscopía de emisión

Las emisiones ópticas se pueden dividir en procesos Stokes y Anti-Stokes. En los primeros, la energía usada para excitar los electrones desde el nivel fundamental hasta el nivel excitado es mayor que la energía de los fotones originados en la desexcitación de los electrones desde el estado excitado a niveles inferiores. Por el contrario, en los procesos Anti-Stokes, la energía de los fotones emitidos es mayor que la energía usada en el proceso de excitación.

##### 6.1.8.2.1. Procesos de emisión lineales a partir de la excitación a 488 nm

Para confirmar la presencia de iones Tm<sup>3+</sup> en sitios del La<sup>3+</sup> en el LaF<sub>3</sub>, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de emisión bajo la excitación a 488

nm. Aunque esta longitud de onda no coincide exactamente con ninguna de las bandas de absorción de la Fig.6.1.33, debido a la anchura de la banda del láser del Ar (458-529 nm) el nivel  $^1G_4$  del  $Tm^{3+}$  sí llega a poblarse. La relajación de este nivel, ya sea radiativa o a través de fonones, hasta otro nivel inferior en energía da lugar a las transiciones representadas en la Fig.6.1.33a. La Fig.6.1.33b muestra los espectros de emisión del vidrio y el vitrocerámico.

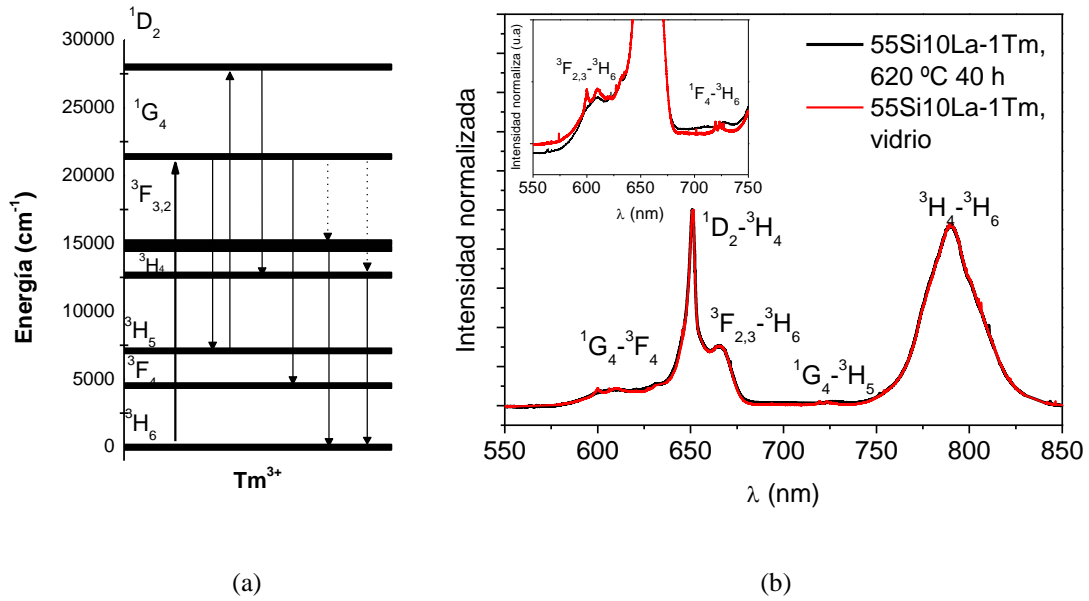


Figura 6.1.33: (a) Diagrama de niveles de energía del ión  $Tm^{3+}$ . La excitación a 488 nm y las emisiones se representan con flechas. Las flechas punteadas indican desexcitaciones que no se ven en el espectro por ser no radiativas o por aparecer a longitudes de onda mucho más largas. (b) Espectro de emisión para 488 nm de excitación. Las bandas de emisión corresponden a las transiciones indicadas de acuerdo al diagrama en (a).

El vidrio 55Si10La-1Tm presenta bandas de emisión centradas a 790, 727, 665, 651 y 605 nm y corresponden a las transiciones  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  and  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ , respectivamente. El nivel  $^1G_4$  se desexcita siguiendo las siguientes transiciones:

$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  a través de una emisión a 727 nm.

$^3H_5 \rightarrow ^1D_2$  mediante la absorción de un segundo fotón, seguido de  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  a través de una emisión a 651 nm.

$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  a través de una emisión a 605 nm.

$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  a través de una emisión a 790 nm.

$^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$  a través de una emisión a 665 nm.

Los niveles  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_{2,3}$  se pueblan a partir de desexcitaciones de niveles superiores. Estas bandas de emisión son anchas debido al entorno amorfo de oxígenos que tiene el  $\text{Tm}^{3+}$  en el vidrio. En el vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h, el espectro es similar, con la diferencia de que en las bandas a 605 y 665 nm que se veían en el vidrio, en el vitrocerámico se resuelven en dos picos más estrechos a 600 y 611 nm y 719 y 723 nm, respectivamente. Estas bandas mejor resueltas corresponden a entornos cristalinos de flúor en el  $\text{Tm}^{3+}$ , y es una clara evidencia de la distribución del  $\text{Tm}^{3+}$  entre la matriz vítrea y los cristales de LaF<sub>3</sub>.

#### 6.1.8.2.2. Medida del tiempo de vida media de los estados excitados

A partir de la excitación a 476 nm se han obtenido las curvas de decaimiento de la luminiscencia en vidrio y vitrocerámico de los niveles  $^1\text{D}_2$ ,  $^3\text{F}_{2,3}$  y  $^3\text{H}_4$  situados a 651, 665 y 790 nm respectivamente (ver Fig.6.1.32b). Dichas curvas de decaimiento se representan en la Fig.6.1.34. A simple vista las curvas del vitrocerámico y del vidrio son muy similares y no se aprecian dos tendencias, por lo que para el ajuste a la Ec.3.17 se ha elegido una ecuación exponencial simple.

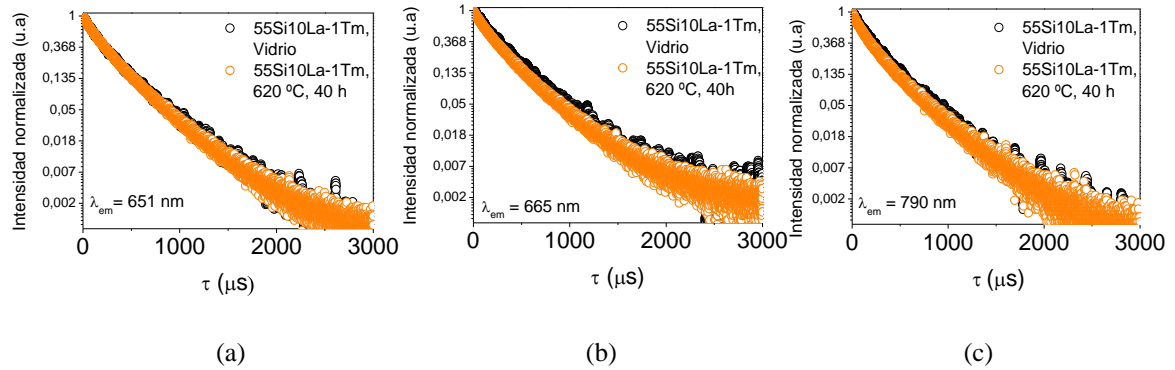


Figura 6.1.34: Curvas de decaimiento de la luminiscencia a 476 nm de excitación desde 3 niveles emisores diferentes a (a) 651 nm, (b) 665 nm y (c) 790 nm del vidrio 55Si10La-1Tm y el vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h.

La Tabla 6.1.8 recoge los tiempos de vida media  $\tau$  calculados según la Ec.3.17. Se observa que los tiempos en los vitrocerámicos son algo menores que los correspondientes en el vidrio para los tres niveles emisores. Estos resultados pueden ser indicativos de la presencia de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  en entornos cristalinos, ya que las distancias entre iones Tm-Tm se acortan, facilitando procesos de relajación cruzada que vacían los niveles electrónicos más rápidamente.

### 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de LaF<sub>3</sub>

Tabla 6.1.8: Tiempos de vida media  $\tau$  en  $\mu s$  del  $Tm^{3+}$  a partir de la excitación a 476 nm desde 3 niveles emisores diferentes a (a) 651 nm, (b) 665 nm y (c) 790 nm del vidrio 55Si10La-1Tm y el vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h.

$\tau$ ( $\mu s$ )			
$\lambda$ (nm) Nivel emisor	651 $^1D_2$	665 $^3F_{2,3}$	790 $^3H_4$
55Si10La-1Tm Vidrio	261	290	252
55Si10La-1Tm 620 °C, 40 h	260	264	237

#### 6.1.8.2.3. Procesos de emisión no lineales a partir de la excitación a 790 nm: Emisión Up-conversion

Al excitar las láminas del vidrio y el vitrocerámico a una longitud de onda de 790 nm se observa una emisión en el azul a simple vista, lo que ya da una idea de la alta eficiencia del proceso de emisión up-conversion. La Fig. 6.2.35a muestra los espectros de estas emisiones. Tanto en el vidrio como en el vitrocerámico, se observa una banda desde 420 nm hasta 525 nm, que está formada por dos contribuciones, una banda con máximo a 447 nm y otra banda con máximo a 477 nm. Estas dos bandas corresponden a las transiciones  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  and  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  respectivamente, de acuerdo al diagrama de niveles de energía del  $Tm^{3+}$  mostrado en la Fig. 6.2.35b. A 790 nm de excitación los electrones del estado fundamental  $^3H_6$  se excitan hasta el nivel  $^3H_4$ . Desde este nivel se desexcitan no radiativamente hasta el nivel inferior  $^3H_5$ . En este nivel se absorbe un segundo fotón de 790 nm, que excita a los electrones hasta el nivel emisor  $^1G_4$ . La desexcitación desde este nivel al estado fundamental produce la emisión a 447 nm. Por otro lado, parte de los electrones del nivel  $^3H_5$  pueden intercambiar su energía con electrones en el nivel  $^1G_4$ , de manera que aquellos pueblan el nivel fundamental  $^3H_6$ , mientras que éstos se excitan hasta el nivel superior  $^1D_2$ , que emite a 477 nm al desexcitarse hasta el nivel  $^3F_4$ . [28]. En la Fig.6.1.35a también se observan una pequeña banda a 537 nm, correspondiente a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ , cuya baja intensidad se debe a que esta transición se da con muy poca probabilidad.

## 6.1. Vitrocerámicos del vidrio 55Si10La: Cristalización de LaF<sub>3</sub>

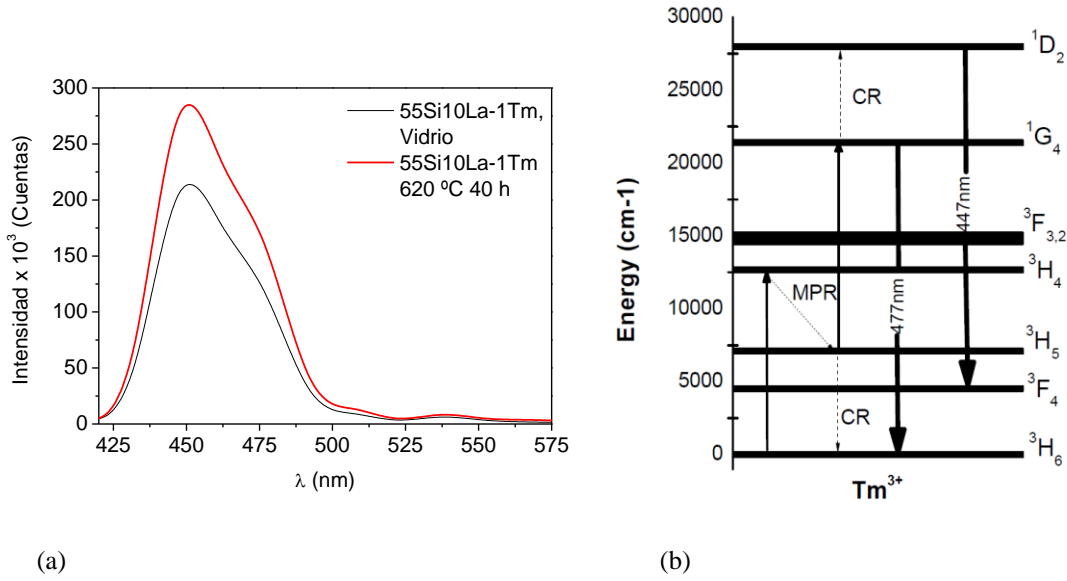


Figura 6.2.35: (a) Espectro de emisión up-conversion del vidrio y vitrocerámico 55Si10La-1Tm a partir de la excitación a 790 nm. (b) Diagrama de niveles de energía del ión  $Tm^{3+}$  en el que se muestra el mecanismo que da lugar a la emisión up-conversion anterior.

Para confirmar el mecanismo propuesto, se midió en el vidrio y en el vitrocerámico la intensidad de la banda a 477 nm en función de la potencia de bombeo, desde 60 a 290 mW. La intensidad de la banda aumenta con la potencia de bombeo, como se indica en la Fig.6.1.36.

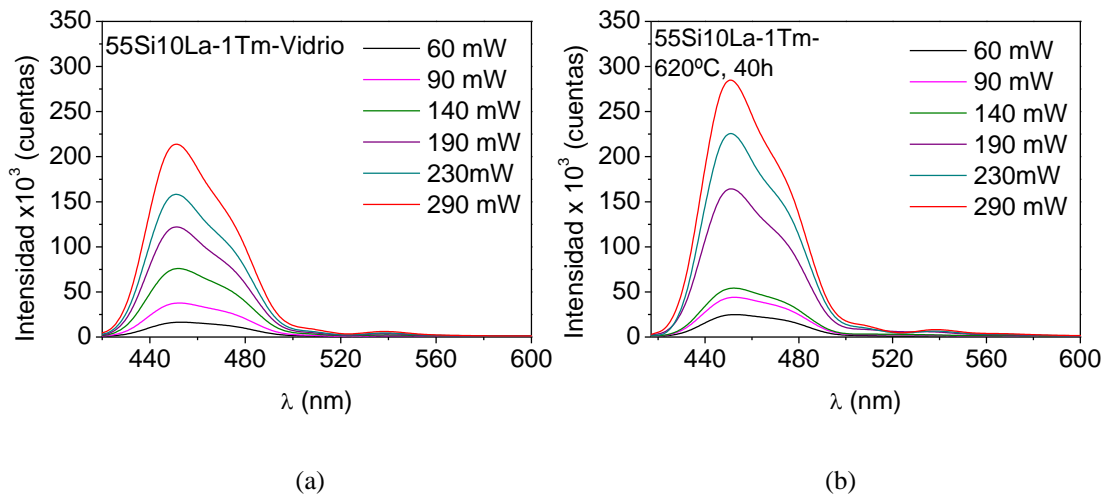


Figura 6.1.36: Espectro de emisión up-conversion del vidrio (a) y vitrocerámico (b) 55Si10La-1Tm a partir de la excitación a 790 nm en función de la potencia de bombeo.

De acuerdo a la Ec.4.43, representando en escala logarítmica la intensidad de la emisión frente a la potencia (Fig.6.1.37), la pendiente de la recta que ajusta los datos experimentales indica el número de fotones involucrados en el



proceso que da lugar a esa emisión. De esta manera, se obtiene una pendiente  $m$  de 1,7, es decir, en el proceso de up-conversion observado en la Fig.6.1.35a participan 2 fotones.

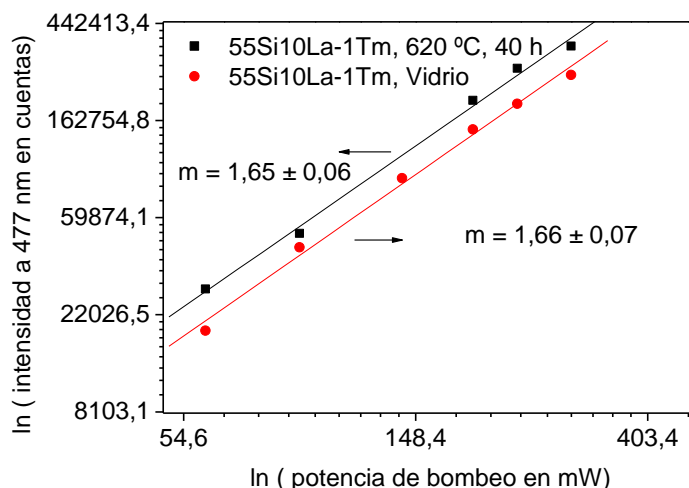


Figura 6.1.37: Dependencia de la intensidad de emisión a 477 nm con la potencia de bombeo a 790 nm en escala doble logarítmica.

### 6.1.9. Caracterización estructural del vidrio y vitrocerámico dopado con 0.5 %mol de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 55Si10La-05Eu

Tras la caracterización térmica y estructural que se ha llevado a cabo en el vidrio y vitrocerámicos 55Si10La-1Tm, se planteó la obtención del vidrio 55Si10La-05Eu, para su caracterización óptica, principalmente para confirmar la distribución de iones lantánidos entre la matriz vítrea y la fase cristalina en los vitrocerámicos (ver apartado 5.5.3).

Se ha obtenido un vitrocerámico de esta composición a partir del tratamiento térmico del vidrio a 620 °C durante 40 h.

#### 6.1.9.1. Difracción de Rayos-X

La Fig. 6.1.38 muestra el difractograma de rayos-X del vitrocerámico 55Si10La-05Eu obtenido a 620 °C durante 40 h. El difractograma del vitrocerámico sin dopar también está incluido en la figura para comparar. Los picos de difracción corresponden a  $\text{LaF}_3$  (JDCP 32-0483), la misma fase presente en los vitrocerámicos anteriores 55Si10La y 55Si10La-1Tm. Los picos de difracción en el vitrocerámico 55Si10La-05Eu son más estrechos respecto a los

correspondientes al vitrocerámico no dopado, siendo más evidente en los picos a  $\approx 43^\circ$  y  $45^\circ$ . Este comportamiento es similar al que se veía anteriormente para los vitrocerámicos 55Si10La-1Tm comparados con los vitrocerámicos no dopados, y de nuevo da una idea preliminar de una mayor cristalinidad con la adición de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . El tamaño que se ha calculado a partir de la ecuación de Scherrer para este vitrocerámico es de 12 nm, ligeramente superior a los 9 nm calculados para el vitrocerámico sin dopar obtenido en el mismo tratamiento térmico.

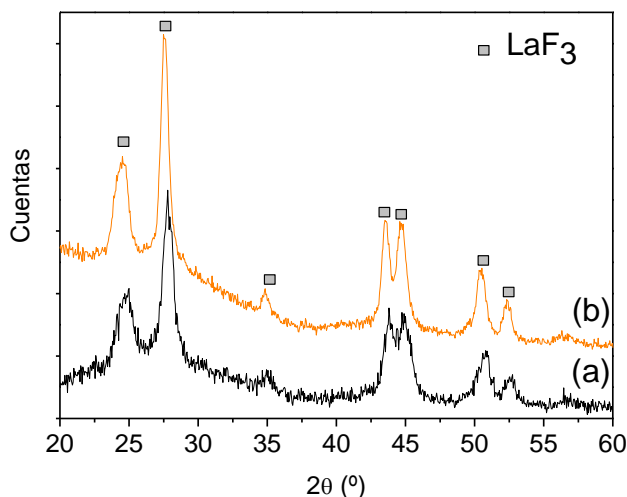


Figura 6.1.38: Difractogramas de Rayos-X del vitrocerámico (a) 55Si10La y (b) 55Si10La-05Eu obtenidos a  $620^\circ\text{C}$  durante 40 h.

#### 6.1.9.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Fig.6.1.39 muestra las micrografías del vidrio y vitrocerámico 55Si10La-05Eu. El vidrio presenta zonas de separación de fases (Fig.6.1.39a), al igual que los vidrios anteriores. Estas zonas separadas son de 25 nm aproximadamente. El vitrocerámico (Fig.6.1.39b) presenta cristales de 20 nm aproximadamente, en una distribución homogénea y de fracción cristalina similar a la observada anteriormente en los anteriores vitrocerámicos estudiados (Figs.6.1.19).

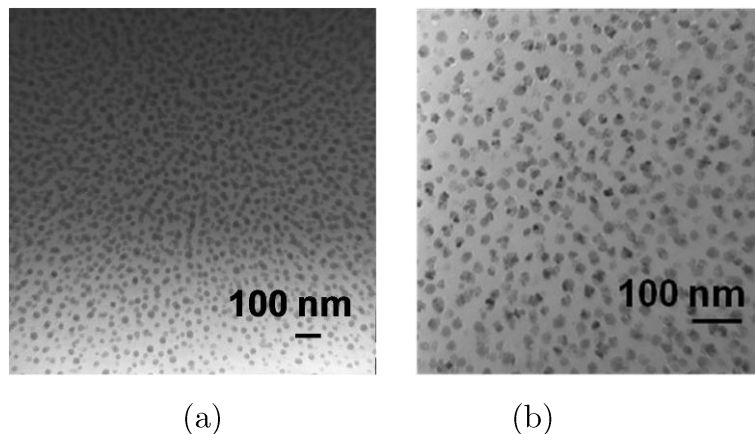


Figura 6.1.39: Micrografías TEM del vidrio 55Si10La-05Eu (a) y su vitrocerámico obtenido a 620 °C, durante 20 h (b).

### 6.1.10. Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico 55Si10La-05Eu

#### 6.1.10.1. Espectroscopía de absorción

El diagrama de niveles de energía del ión  $\text{Eu}^{3+}$  y los espectros de absorción del vidrio y vitrocerámico 55Si10La-05Eu se muestran en la Fig.6.1.40a. El  $\text{Eu}^{3+}$  posee los niveles fundamental muy próximos, tanto que la diferencia de energía entre ellos es del orden de  $KT$  (donde  $K$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura). Para  $T = 293 \text{ K}$ ,  $KT \approx 203 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que a temperatura ambiente la población del nivel  $^7\text{F}_1$  no es nula [29]. En ambos materiales se observan bandas de absorción a 393, 415, 464, 532 y 591 nm, que corresponden a las transiciones del ión  $\text{Eu}^{3+}$  desde el nivel fundamental  $^7\text{F}_0$  hasta los niveles excitados,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{D}_1$  y  $^5\text{D}_0$  respectivamente, de acuerdo a la Fig.6.1.40b. El vitrocerámico presenta su borde de absorción desplazado hacia el ultravioleta, dejando ver dos picos de absorción que no aparecen en el vidrio a 362 y 381 nm, correspondientes a las transiciones  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$  y  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ .

Las bandas de absorción se estrechan en el vitrocerámico respecto a las que aparecen en el vidrio, indicativo de que el entorno de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  es distinto, al estar éstos incorporados en parte a los cristales de  $\text{LaF}_3$ . A 600 nm el vitrocerámico tiene un 55 % de transmitancia, mientras que el vidrio muestra un 76 %, a consecuencia de la presencia de cristales en el vitrocerámico.

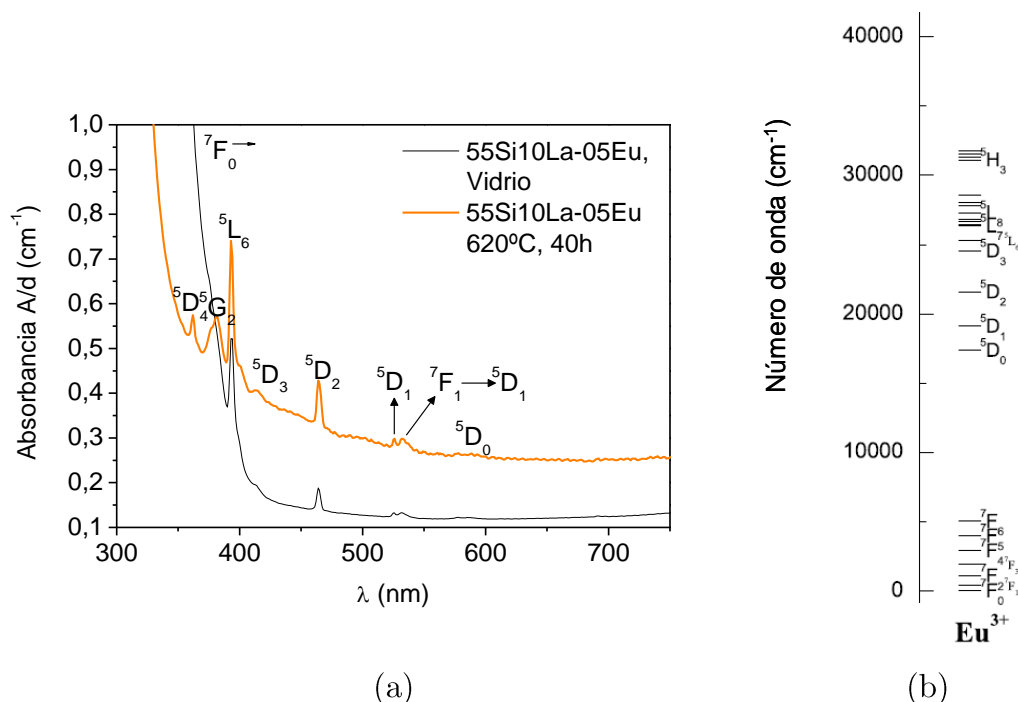


Figura 6.1.40: (a) Espectro de absorción del vidrio 55Si10La-05Eu y del vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h. Las transiciones electrónicas desde el nivel <sup>7</sup>F<sub>0</sub> están indicadas. (b) Diagrama de niveles de energía del ión Eu<sup>3+</sup>.

#### 6.1.10.2. Espectroscopía de emisión

El láser de Ar anteriormente utilizado para excitar las muestras dopadas con Tm<sup>3+</sup> ha sido usado también para excitar el vidrio y el vitrocerámico dopados con Eu<sup>3+</sup>.

A la vista del espectro de absorción en la Fig. Fig.6.1.40a, 488 nm no es la longitud de onda idónea para recoger espectros de emisión del Eu<sup>3+</sup>, ya que no hay bandas de absorción suficientemente próximas. Sin embargo, sí se consiguen ver bandas de emisión en el vidrio y vitrocerámico, que se atribuyen, de acuerdo a trabajos anteriores [30,31], a transiciones desde el nivel <sup>5</sup>D<sub>0</sub>. Este nivel llega a poblarse a partir de decaimientos de niveles superiores. La Fig.6.1.41 muestra los espectros de emisión del vidrio y vitrocerámico normalizados a la banda más intensa. Desde 550 a 725 nm se observan bandas estrechas correspondientes a transiciones del ión Eu<sup>3+</sup> dentro del nivel 4f<sup>6</sup>. Estos niveles están muy afectados por el campo cristalino de su entorno debido al apantallamiento de los electrones 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>. Las bandas de emisión se sitúan en ambos materiales a 578, 590, 613, 652 y 700 nm, y corresponden a las transiciones desde el nivel <sup>5</sup>D<sub>0</sub> hasta los niveles <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>3</sub> y <sup>7</sup>F<sub>4</sub>,

respectivamente, Concretamente, las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  son muy sensibles a la simetría del ión  $Eu^{3+}$ .

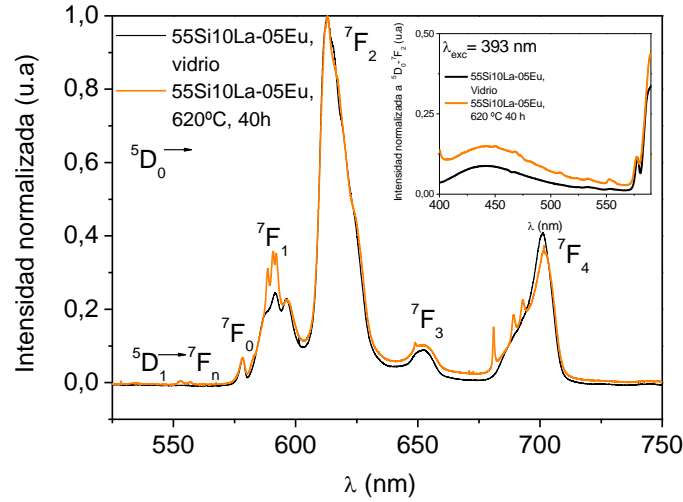


Figura 6.1.41: Espectro de emisión a 488 nm de excitación. Las bandas de emisión corresponden a las transiciones indicadas de acuerdo al diagrama en la Fig.6.1.40a. En el interior se representa el Espectro de emisión a 395 nm de excitación.

La emisión  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  es una transición permitida por el dipolo eléctrico, mientras que la emisión  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  es una transición permitida por el dipolo magnético. La relación de intensidades entre ambas emisiones es una medida del grado de asimetría en el entorno del  $Eu^{3+}$  [32]. Cuanto mayor es esta relación, menor es la simetría alrededor de los iones  $Eu^{3+}$  y mayor es la covalencia [33,34]. De los espectros de emisión de la Fig.6.1.41, se extrae que la relación de intensidades  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  es mayor en el vitrocerámico respecto al vidrio, es decir, los iones  $Eu^{3+}$  están situados en entornos de mayor simetría en el vitrocerámico, de acuerdo a una localización en entornos cristalinos respecto a entornos vítreos.

Lo más significativo es que el espectro de emisión del vitrocerámico muestra bandas más estrechas y mejor resueltas que el espectro del vidrio, principalmente en las bandas de las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . Esto es un indicativo de un entorno cristalino en los iones  $Eu^{3+}$ , y la confirmación de una distribución de estos iones entre las dos fases presentes en el vitrocerámico. En concreto, la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  se resuelve en tres componentes, lo que indica que hay iones  $Eu^{3+}$  en sitios de simetría  $C_2$ , lo que soporta la localización de

estos iones en la red de  $\text{LaF}_3$ , ya que el  $\text{La}^{3+}$  posee sitios de esta simetría en dicho cristal [35].

El hecho de que el vitrocerámico presente la banda correspondiente a la emisión desde el nivel  $^5\text{D}_1$  a 555 nm tiene también especial relevancia. El nivel  $^5\text{D}_1$  se sitúa a unos  $1750\text{ cm}^{-1}$  por encima del nivel  $^5\text{D}_0$  (ver Fig.6.1.40b). En una matriz de alta energía fonónica, como es la matriz vítrea de aluminosilicato, este nivel se desexcitaría no radiativamente hasta el nivel  $^5\text{D}_0$ , pero en el vitrocerámico la distribución de  $\text{Eu}^{3+}$  en cristales de  $\text{LaF}_3$ , de baja energía fonónica, hace posible que tenga lugar la emisión directamente desde el nivel  $^5\text{D}_1$ .

En el interior de la Fig.6.1.41 se muestra los espectros de emisión del vidrio y vitrocerámico recogidos a 393 nm de excitación, desde 400 hasta 575 nm y normalizados a la banda  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . A esta longitud de onda de excitación los electrones son excitados desde el nivel fundamental hasta el nivel  $^5\text{L}_6$ , y de ahí decaen no radiativamente hasta los niveles  $^5\text{D}_n$  inferiores. Se observa una banda muy ancha en ambos materiales centrada a 440 nm, que se atribuye a la emisión del ión  $\text{Eu}^{2+}$  desde la capa  $4f^65d$  hasta el nivel fundamental de este ión,  $^8\text{S}_{7/2}$ , como muestra la Fig.6.1.42. Aunque en los lantánidos el estado de oxidación +3 es el más común, algunos como el Eu presentan alta estabilidad en el estado de oxidación +2, al tener configuración  $f^7$ , es decir, la capa f medio llena. La reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  ha sido estudiada en vidrios que contienen flúor, y está relacionada con la basicidad óptica de la matriz que aloja a este ión [36,37]. Debido a la mayor electronegatividad del flúor frente a la del oxígeno, un entorno de flúor facilita la reducción  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ , por lo que la aparición de estas bandas de emisión confirman, por un lado, la separación de fases enriquecida en flúor presente en el vidrio, y por otro lado, la incorporación de  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  en los cristales de  $\text{LaF}_3$ . No obstante, la relación de intensidades de la banda correspondiente a la emisión del ión  $\text{Eu}^{2+}$  y la banda  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  es mayor en el vitrocerámico respecto al vidrio (ver interior Fig.6.1.41). Los trabajos de Yang y col. [36] y Lin y col. [38] muestran resultados muy similares en vidrios de oxifluoruros. En este último trabajo se observa un aumento de la intensidad de la banda de emisión a 440 nm con la concentración de  $\text{CaF}_2$ .

La presencia de Eu<sup>2+</sup> no es detectable en los espectros de absorbancia, debido a que presenta una banda a aproximadamente 325 nm, correspondiente a la transición desde el nivel fundamental <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> de la capa 4f<sup>7</sup> hasta el estado t<sub>2g</sub> de la capa 4f<sup>6</sup> 5d<sup>1</sup>, de longitud de onda menor que el borde de absorción del vidrio y el vitrocerámico (ver Fig.6.1.40a), por lo que esta banda queda enmascarada. Esta transición entre niveles f-d se debe a que los niveles más altos de la capa 4f<sup>7</sup> solapan con los estados excitados de la capa 4f<sup>6</sup> 5d<sup>1</sup> (Fig.6.1.42). Ellens y col.[39] indican que el nivel más bajo de la capa 4f<sup>6</sup> 5d<sup>1</sup> está situado por debajo del nivel <sup>6</sup>I<sub>7/2</sub> de la capa 4f<sup>7</sup>, como muestra la Fig.6.1.42.

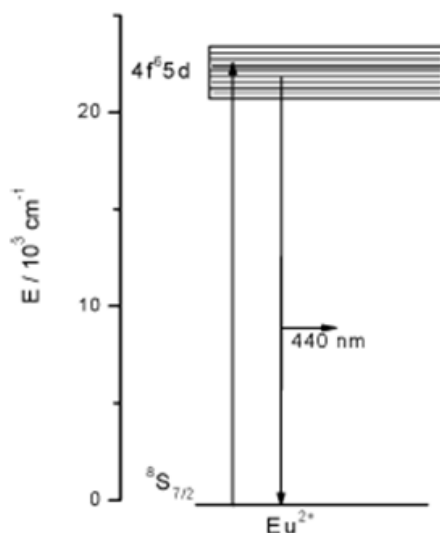


Figura 6.1.42: Diagrama de niveles de energía del ión Eu<sup>2+</sup> indicando la transición electrónica que tiene lugar a 440 nm.

### 6.1.11. Conclusiones

Se han obtenido vitrocerámicos transparentes que contienen cristales de LaF<sub>3</sub> menores de 14 nm, a partir del tratamiento térmico de un vidrio de composición 55SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Na<sub>2</sub>O-10LaF<sub>3</sub> (mol%) desde T<sub>g</sub> + 35 a T<sub>g</sub> + 95 °C. El vitrocerámico obtenido a 620 °C durante 40 h presenta un 5,12 % peso de LaF<sub>3</sub>. El tamaño cristalino llega a estabilizarse con el tiempo de tratamiento a 620 °C.

El mecanismo de cristalización ha sido propuesto en base a medidas de EELS y EFTEM y los resultados de tamaño de cristal con el tiempo, dilatometría, DSC, viscosidad y RMN lo soportan, produciéndose de la siguiente manera: El vidrio base está inicialmente separado en fases líquido-líquido,

enriquecidas en La y F, además de Si y O. Con el tratamiento térmico los cristales de  $\text{LaF}_3$  crecen dentro de estas regiones, y su crecimiento queda limitado a la extensión de las gotas de separación. El volumen de la separación de fases que no es ocupada por cristales de  $\text{LaF}_3$  es rellenado principalmente por un exceso de sílice, formando una barrera difusional que inhibe el crecimiento cristalino. La presencia de núcleos en el vidrio base se ha confirmado por los valores de  $n$  y  $m$  a partir de las curvas de DSC, que indican un mecanismo de cristalización en masa, a partir de un vidrio nucleado con crecimiento cristalino en dos dimensiones (nano-discos). Las curvas de DSC de vidrios tratados a diferentes temperaturas de nucleación indican que la cristalización tiene lugar a partir de sitios activos presentes en el vidrio.

La adición de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  produce cambios estructurales en el vidrio precursor. Por un lado, se retiene más flúor en el vidrio dopado respecto al no dopado, lo que influye en un aumento de la extensión de la separación de fases. Consecuentemente, el  $T_g$  del vidrio y su viscosidad a la temperatura de obtención de los vitrocerámicos (620 °C) aumenta, disminuye la tendencia a cristalizar y aumenta la energía de activación del proceso de nucleación y crecimiento. Todo ello lleva a un retraso en la cristalización respecto al vidrio no dopado.

Los análisis de EXAFS del vidrio y vitrocerámicos dopados con  $\text{Tm}^{3+}$  confirman, por un lado, la distribución de estos iones entre matriz vítrea y cristales de  $\text{LaF}_3$ , y por otro lado, la mayor tendencia a la separación de fases La-F, respecto al vidrio y vitrocerámico no dopado.

Los espectros de emisión up-conversion a partir de 790 nm de excitación muestran una intensidad en el intervalo del color azul ligeramente mayor en el vitrocerámico que en el vidrio, consecuencia de la localización parcial de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  en la fase cristalina. Se ha comprobado que el mecanismo de up-conversion se produce a partir de la absorción de 2 fotones de 790 nm de longitud de onda.

La adición de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  a esta composición aporta más evidencias de la inclusión de iones lantánidos en la fase cristalina. Por un lado, su espectro de emisión revela bandas características de entornos de  $\text{LaF}_3$  en el vitrocerámico, no presentes en el vidrio, y parte del  $\text{Eu}^{3+}$  se reduce a  $\text{Eu}^{2+}$  al estar en un



entorno de flúor en el vitrocerámico, dando lugar a una banda de emisión a 440 nm a partir de la excitación a 395 nm.

### 6.1.12. Conclusions

Transparent oxyfluoride glass-ceramics with LaF<sub>3</sub> nanocrystals up to 14 nm in diameter were obtained from thermal treatments of 55SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Na<sub>2</sub>O-10LaF<sub>3</sub> (mol%) glass at temperatures from T<sub>g</sub> + 35 to T<sub>g</sub> + 95 °C. Glass-ceramic obtained at 620 °C during 40 h present 5,12 wt% of crystalline phase LaF<sub>3</sub>. A limit on the crystal size with time of treatment at 620 °C takes place.

Crystallisation mechanism has been proposed based on EELS and EFTEM techniques, and crystal size measurements, DSC, viscosity and RMN results support it. Parent glass presents phase-separation droplets containing not only lanthanum and fluorine but also silicon and oxygen, in addition to traces of aluminum. It may be assumed, therefore, that, on annealing, the growth of the LaF<sub>3</sub> crystallites within the droplets is limited to some extent by an excess of silicon. On termination of the crystallization process, several LaF<sub>3</sub> nanocrystals are formed, which are trapped in a volume determined by the size of the preceding liquid-liquid phaseseparation droplets. The remaining volume of this former droplet is filled with the excess of Si, Al, and O. Diffusional barriers and the confinement to the demixed ranges in which fluoride crystallizes are assumed to freeze the crystal growth at crystal sizes smaller than demixed droplets. The presence of nuclei in the base glass was confirmed by calculation

of the Avrami parameter  $n$  from DSC data, which indicated bulk crystallization from a well-nucleated sample via a two-dimensional growth mechanism (nanoplates). Moreover, DSC curves performed at different nucleation temperatures revealed that crystallization takes place from preexisting active sites.

The effect of the addition of Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on LaF<sub>3</sub> crystallisation has been studied and compared with that found in the undoped glass. A longer induction time for crystallisation of LaF<sub>3</sub> is observed in the Tm<sup>3+</sup>-doped glass with respect to the undoped analogue. The lower tendency of the Tm-doped glass to crystallise is likely to result from both a slightly higher activation energy for

crystallisation and higher viscosity at the temperature of obtaining glass-ceramics. The addition of  $\text{Tm}^{3+}$  affects the phase separation in the parent glass, giving rise to some larger crystals in the Tm-doped glass-ceramics.

EXAFS analysis of the doped glass and glass-ceramics confirm, by one hand, the Tm-distribution between glassy matrix and crystals, and by the other hand, the higher tendency to the La-F phase separation, respect to the undoped composition.

Photoluminescence emission measurements indicate that the  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  cations are distributed between the glass matrix and the  $\text{LaF}_3$  nanocrystals. Moreover part of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions are reduced to  $\text{Eu}^{2+}$ , as a consequence of the fluorine-rich environment.  $\text{Tm}^{3+}$  up-conversion mechanism involves a 2 photon absorption process with slightly higher blue emission intensity in the glass-ceramic compared with the glass.

### 6.1.13. Referencias

- 
1. B.Winkler, K.Knorr, V.Milman: "Prediction of the structure of  $\text{LaF}_3$  at high pressures", J. Alloy.Comp., 2003, 349, 111–113.
  2. A.F Privalov, H.M Vieth, I.V Murin: "Nuclear magnetic resonance study of superionic conductors with tysonite structure", J. Phys.Condens. Matter, 1994, 6, 8237.
  3. Ch. Rüssel: "Nanocrystallization of  $\text{CaF}_2$  from  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Glasses" Chem. Mater., 2005, 17, 5843-5847.
  4. S. Bhattacharyya, Th. Höche, N. Hemono, M. J. Pascual, P.A. van Aken: "Nano-crystallization in  $\text{LaF}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass", J. Cryst. Growth, 2009, 311, 4350-4355.
  5. S.Bhattacharyya, T.Höche, J.R. Jinschek, I. Avramov, R.Wurth, M.Müller, Ch.Rüssel: "Direct evidence of al-rich layers around nanosized  $\text{ZrTiO}_4$  in glass: putting the role of nucleation agents in perspective", Cryst. Growth Des., 2010, 10, 379–385.
  6. A. Zalkin and D. H. Templeton, "Refinement of the Trigonal Crystal Structure of Lanthanum Trifluoride with Neutron Diffraction Data," Acta Cryst.B41, 1985, 91–93.
  7. W. L. Bragg, "Crystal Structure," Nature, 1920, 105, 646–8.

8. Y. Tian, X. Jiao, J. Zhang, N. Sui, D. R. Chen, and G. Y. Hong, “Molten Salt Synthesis of  $\text{LaF}_3\text{:Eu}^{3+}$  Nanoplates with Tunable Size and their Luminescence Properties,” *J. Nanopart. Res.*, 2010, 12, 161–168.
9. N. Tsakiris, P. Argyrakakis, I. Avramov, C. Bocker, C. Rüssel: “Crystal growth model with stress development and relaxation”, *EPL*, 2010, 89, Art. No.18004.
10. C.Bocker, C.Rüssel: “Self-organized nano-crystallisation of  $\text{BaF}_2$  from  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  glasses”, *J. Eur.Ceram. Soc.*, 2009, 29, 1221–1225.
11. C.S. Ray, W. Huang, D.E. Day. “Crystallisation kinetics of a Lithia silica glass-effect of sample characteristics and thermal-analysis measurements techniques”. *J. Am.Ceram. Soc.*, 1991, 74, 1, 60-66.
12. I.W. Donald, “Crystallisation kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 120-6, 345-346.
13. J.Deubener, R. Brückner: “Influence of nucleation and crystallisation on the rheological properties of lithium disilicate melt”, *J.Non-Cryst.Solid.*, 1997, 209, 96–111.
14. K.-D. Kim, Seung-Heun Lee a, Hyo-Kwon Ahn: “Observation of nucleation effect on crystallization in lithium aluminosilicate glass by viscosity measurement”, *J.Non-Cryst.Solid.*, 2004, 336, 195–201.
15. R. Müller, M. Eberstein, S. Reinsch, J. Deubener, A. Thiel, W. A. Schiller: “Effect of Rigid Inclusions on Sintering of LTCC,” *Phys. Chem. Glasses: Eur. J.Glass Sci. Technol. B*, 2007, 48, 259–66.
16. F.Muñoz, A.de Pablos-Martín, N.Hémono, M.J Pascual, A.Durán, L.Delevoye, L. Montagne: “NMR investigation of the crystallization mechanism of  $\text{LaF}_3$  and  $\text{NaLaF}_4$  phases in aluminosilicate glasses”, *J.Non-Cryst.Solid.*, 2011, 357, 1463–1468.
- 17 .T.J. Kiczensky, J.F. Stebbins: “Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses”, *J. Non-Cryst. Solid.*, 2002, 306, 160–168.
- 18 .T.J. Kiczensky, L.S. Du, J.F. Stebbins: “F-19 NMR study of the ordering of high field strength cations at fluoride sites in silicate and aluminosilicate glasses”, *J. Non-Cryst.Solid.*, 2004, 337, 142–149.

19. M. Sroda, Z. Olejniczak: “<sup>49</sup>F MAS-NMR studies of strontium oxyfluoride aluminosilicate glass”, J. Mol.Struc., 2011, 1001, 78–82.
20. Z.Hu, Y.Wang, F.Bao, W.Luo: “Crystallization behaviour and microstructure investigations on LaF<sub>3</sub> containing oxyfluoride glass ceramics”, J. Non-Cryst.Solid.,2005, 351, 722-728.
21. J.Rocha Barros, Ch.Bocker, Chr.Rüssel: “The effect of Er<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> on phase separation and crystallization in Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O/BaF<sub>2</sub>/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> glasses”, Sol. State Sci., 2010, 12, 2086-2090.
22. M. Sroda: “Effect of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on thermal stability of oxyfluoride glass”, J. Therm. Anal. Calorim., 2009, 97, 239–243.
23. K. Chah, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, G. Petite: “Micro-Raman and EPR studies of b-radiation damages in aluminosilicate glass”, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res.B, 2002, 191,337.
24. M.A.Gusowski, A. Gabor, M.Trzebiatowska-Gusowska, W.Ryba-Romanowski: “Crystal structure and vibrational properties of new luminescent hosts K<sub>3</sub>YF<sub>6</sub> and K<sub>3</sub>GdF<sub>6</sub>”, J.Sol.Stat. Chem., 2006, 179, 3145–3150.
25. M.Sroda, C. Paluszkiewicz, M.Reben, B.Handkec: “Spectroscopic study of nanocrystallization of oxyfluoride glasses”, J. Mol.Struct., 2005, 744–747, 647–651.
26. M. Bodwen, N. M. Dixon, D. J. Gardoner: “Raman microscope analysis of gaseous and solid inclusions in fluoride glass optical fibres”, J.Mat. Sci. Mat. Electron.I., 1990, 34, 38.
27. X.Qiao, X.Fan, M.Wang: “Luminescence behavior of Er<sup>3+</sup> in glass ceramics containing BaF<sub>2</sub> nanocrystals”, Scripta Materialia, 2006, 55, 211–214.
28. F. Song, L. Han, C. Zou, J. Su, K. Zhang, L. Yan, J. Tian: “Upconversion blue emission dependence on the pump mechanism for Tm<sup>3+</sup>-heavy-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal”, Appl. Phys. B, 2007, 86, 653–660.
29. B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy: “Spectroscopic studies of Eu<sup>3+</sup> ions in LBTAf glasses”, J. Alloy. Comp., 2009, 478, 63-67.
30. P. Abdul Azeema, M. Kalidasana, K. Rama Gopalb, R.R. Reddy: “Spectral analysis of Eu<sup>3+</sup>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MF<sub>2</sub> (M= Zn, Ca, Pb) glasses”, J.Alloy.Comp., 2009, 474, 536–540.

- 
31. B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy: “Spectroscopic studies of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in LBTAf glasses”, *J.Alloy.Comp.*, 2009, 478, 63–67.
  32. P. Babu, C.K. Jayasankar: “Optical spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses”, *Physica B*, 2000, 279, 262–281.
  33. R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft: „Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals”, *Mol. Phys.* 2004, 102, 1319–1330.
  34. K. Binnemans, K. Van Herck, C. Gorller-Walrand: “Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium(III) in solution”, *Chem. Phys. Lett.* 1997, 266, 297–302.
  35. X. Zhang, T.Hayakawa, M. Nogami: “Size-dependence of  $\text{LaF}_3\text{:Eu}^{3+}$  Nanocrystals on  $\text{Eu}^{3+}$  photoluminescence Intensity”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2009, 1, 012021.
  36. F.Yang, G.Chen, Z.You, C.Sun, J.Cao, Y.Ji, Y.Wang, Y.Wang, Z.Zhu, J.Li, C.Tu: “The transformation of  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NaF--YF}_3$ : Eu glasses and glass ceramics”, *Mater.Lett.*, 2011, 65, 1337–1339.
  37. S.Liu, G.Zhao, W.Ruan, Z.Yao, T.Xie, J.Jin, H.Ying, J.Wang, G. Han: “Reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in Aluminoborosilicate Glasses Prepared in Air”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91, 2740–2742.
  38. Z.Lin, H.Zeng, Y.Yang, X.Liang, G.Chen: “The Effect of Fluorine Anions on the Luminescent Properties of Eu-Doped Oxyfluoride Aluminosilicate Glasses”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93, 3095–3098.
  39. A. Ellens, A. Meijerink, G. Blasse: “ $^6\text{I}$  emission and vibronic transitions of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{KMgF}_3$ ”, *J. Lumin.*, 1994, 59, 293.

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

La curva de DSC de este vidrio se mostró en la Fig.5.2, y presentaba un pico exotérmico a 580 °C muy poco intenso, por lo en esta composición se espera una tasa de nucleación baja. Por este mismo motivo, no se ha llevado a cabo un estudio por DSC de la cristalización en este vidrio.

Se han obtenido vitrocerámicos en tratamientos térmicos desde 520 °C ( $T_g + 10$  °C) hasta 625 °C ( $T_g + 115$  °C) de 20 h de duración, y a partir de una cinética de cristalización a 520 °C desde 2 a 90 h. Todos los vitrocerámicos obtenidos son transparentes excepto los tratados a 625 °C durante 20 h, los cuales presentan opalescencias.

En este apartado se expondrán los resultados de la caracterización de los vitrocerámicos resultantes mediante DRX, dilatometría, técnicas de TEM y RMN, y se continuará con la caracterización térmica, estructural y óptica de los vitrocerámicos dopados con iones lantánidos.

### 6.2.1. Difracción de Rayos-X

La Fig. 6.2.1a muestra los difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos obtenidos en tratamientos térmicos de 20 h desde 530 a 625 °C. Los picos de difracción corresponden a la cristalización de NaLaF<sub>4</sub> (JCDPS 75-1923). La estructura del NaLaF<sub>4</sub> ha sido estudiada en varios trabajos. En 2006, Lage y col.[1] y Aebischer y col. [2] indicaron que el grupo espacial  $P\bar{6}$  es el que más satisface las reglas de simetría a partir de medidas de espectroscopías Raman, infrarrojo y difracción de rayos-X de un monocristal. Ambos trabajos proponen que la mejor estructura es Na<sub>1.5</sub>La<sub>1.5</sub>V<sub>Na</sub>F<sub>6</sub>, donde V<sub>Na</sub> es una vacante de Na. La Fig.6.2.2 representa la estructura propuesta. Existen 3 columnas de cationes a lo largo del eje c. En la primera, los iones La<sup>3+</sup> tienen simetría C<sub>3h</sub> y están rodeados por 9 iones F<sup>-</sup>. La segunda columna la ocupan iones La<sup>3+</sup> y Na<sup>+</sup> en una relación 1:1, también con simetría C<sub>3h</sub> y rodeados por 9 iones F<sup>-</sup>. La tercera columna está ocupada por iones Na<sup>+</sup> y sitios vacantes en una relación 1:1, y tiene una coordinación octaédrica.

Se pone de relieve que la composición del vidrio tiene gran influencia en la fase que cristaliza. Un mayor contenido en SiO<sub>2</sub> y menor contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el vidrio 70Si7La respecto al vidrio 55Si10La, junto con un incremento en la relación (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 4.1), conduce a una fase cristalina diferente en la composición 55Si10La (LaF<sub>3</sub>) y 70Si7La (NaLaF<sub>4</sub>). El vidrio 70Si7La, al contener un mayor contenido en sílice (70 % mol teórico frente a 55 %), posee una red vítrea más polimerizada. Los iones Na<sup>+</sup> tienden más a compensar la carga en los tetraedros de [Al(O,F)<sub>4</sub>], de menor energía de enlace que Si-O-Na lo que facilita su incorporación a la estructura cristalina. Además, la menor viscosidad y T<sub>g</sub> del vidrio 70Si7La, frente al 55Si10La (Fig.5.3) también favorece la difusión del sodio en la fase cristalina. Por otro lado, la menor cantidad de lantano en el vidrio 70Si7La comparado con el vidrio 55Si10La (7 % frente a 10 % mol teórico, ver Tabla 5.1) provocaría que el sodio formara parte de la fase cristalina como NaLaF<sub>4</sub>, en lugar de LaF<sub>3</sub>.

Las entalpías de formación  $\Delta H_f$  (298 K) del LaF<sub>3</sub> y NaLaF<sub>4</sub> son -1634 y -2240 kJ/mol respectivamente, lo que da una idea de su estabilidad [3].

Volviendo a la Fig.6.2.1a, se observa un incremento de la intensidad de los picos de difracción con la temperatura de tratamiento. El tamaño cristalino ha sido calculado por la ecuación de Scherrer (Ec.4.26) y se muestra en la Fig.6.2.1b. El tamaño de cristal aumenta con la temperatura, variando de 17 a 30 nm, estabilizándose a partir de 580 °C.

Por otro lado, los difractogramas de los vitrocerámicos obtenidos en la cinética de cristalización a 520 °C se representan en la Fig. 6.2.3a. A partir de las 2 h de tratamiento ya se aprecian picos de cristalización atribuibles al NaLaF<sub>4</sub>, aunque muy poco intensos, que van aumentando ligeramente su intensidad con la duración del tratamiento. La anchura de los picos de difracción indica la baja cristalinidad de las muestras y su tamaño nanométrico.

El tamaño de cristal en cada uno de ellos ha sido calculado de acuerdo a la ecuación de Scherrer y su variación con el tiempo se muestra en la Fig. 6.2.3b. Se observa un aumento muy leve del tamaño cristalino con el tiempo de tratamiento. El tamaño tiene un valor constante de aproximadamente 10 nm desde 5 a 20 h, y alcanza los 12 nm a las 60 h de tratamiento, donde se

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

mantiene constante hasta las 90 h (dentro de los límites de error). Por lo tanto, existe una inhibición del crecimiento cristalino.

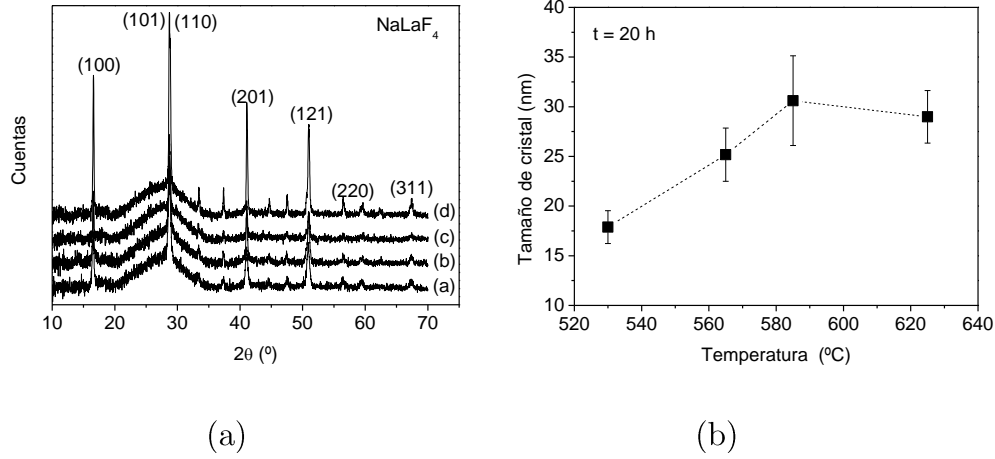


Figure 6.2.1: (a) Difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7La obtenidos a (a) 530 °C, (b) 565 °C, (c) 585 °C y (d) 625 °C durante 20 h. (b) Variación del tamaño cristalino con la temperatura en tratamientos de 20 h.

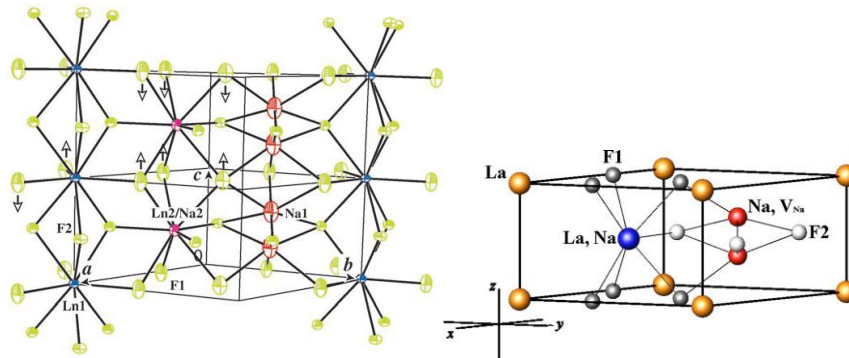


Fig.6.2.2: Estructura del NaLaF<sub>4</sub> en cadenas (izquierda) [1] y de la celda unidad (derecha) [2].

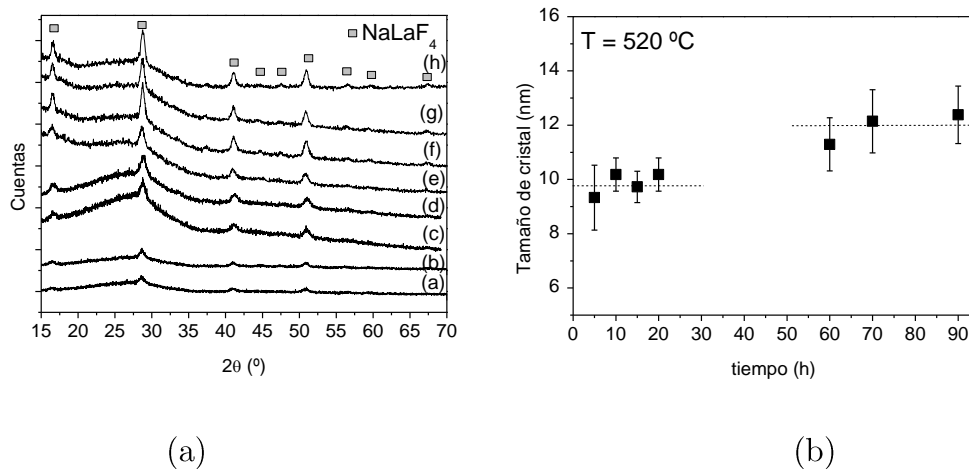


Figure 6.2.3: (a) Difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7La obtenidos a 520 °C durante (a) 2, (b) 3,5, (c) 5, (d) 10, (e) 20, (f) 60, (g) 70, (h) 90 h; (b) variación del tamaño cristalino con el tiempo de tratamiento a 520 °C.



## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

### 6.2.1.1. Refinamiento Rietveld

El análisis cuantitativo de fase cristalina NaLaF<sub>4</sub> se ha llevado a cabo en el vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h. Para el NaLaF<sub>4</sub> se empleó el modelo de la fase NaNdF<sub>4</sub>, ya que son isoestructurales. La Fig. 6.2.4 muestra el difractograma de rayos-X del vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h con 3% peso de TiO<sub>2</sub> como patrón interno.

Los picos de difracción de ambas fases fueron ajustados de acuerdo a los datos estructurales publicados en las referencias [4-6]. La diferencia entre el difractograma experimental y el refinado también se muestra en la figura. La Tabla 6.2.1 muestra los resultados del refinamiento, junto con los valores de R<sub>wp</sub> y  $\chi^2$  que indican la buena calidad del ajuste. Se ha calculado un 5,2 % peso de NaLaF<sub>4</sub> en este vitrocerámico.

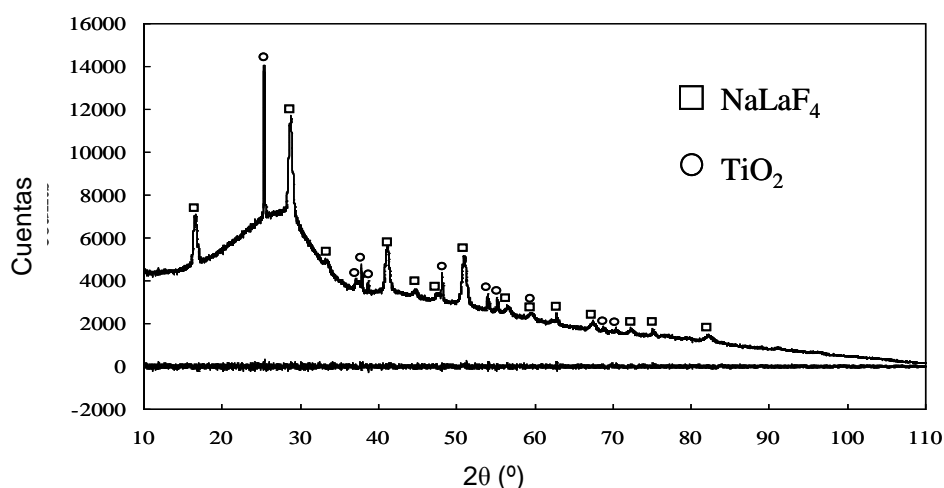


Figura 6.2.4: Difractograma de RX experimental (arriba) y la diferencia en éste y el refinado (abajo) del vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h, con TiO<sub>2</sub> como patrón interno.

Tabla 6.2.1: Parámetros del refinamiento Rietveld para el NaLaF<sub>4</sub>.

Grupo especial: P $\bar{6}$ ; a = 6,1951(5) Å; c = 3,8206(6) Å; R<sub>p</sub> = 2,17; R<sub>wp</sub> = 2,01;  $\chi^2$  = 1,13

Átomo	Sitio	x/a	y/b	c/z	Ocupación
La(1)	1a	0	0	0	1,0
La(2)/ Na(1)	1f	2/3	1/3	1/2	0,5/0,5
Na(2)	2h	1/3	2/3	0,627(8)	0,5
F(1)	3j	0,649(5)	0,062(7)	0	1,0
F(2)	3k	0,704(3)	0,750(6)	1/2	1,0

\* Los factores de vibración térmico fueron fijados a  $B_{iso}$  = 0,6

### 6.2.2. Dilatometría de los vitrocerámicos

Se ha medido el valor del  $T_g$  en los vitrocerámicos obtenidos desde 530 °C hasta 665 °C en tratamientos de 20 h y en aquellos obtenidos a 520°C desde 20 a 90 h. La variación del  $T_g$  con el tratamiento térmico se muestra en la Fig. 6.2.5. Se observa un incremento de  $T_g$  con la temperatura y el tiempo de obtención de los vitrocerámicos, lo que está en buen acuerdo con la disminución de la concentración de flúor en la matriz vítrea conforme aumenta la cristalinidad en los vitrocerámicos.

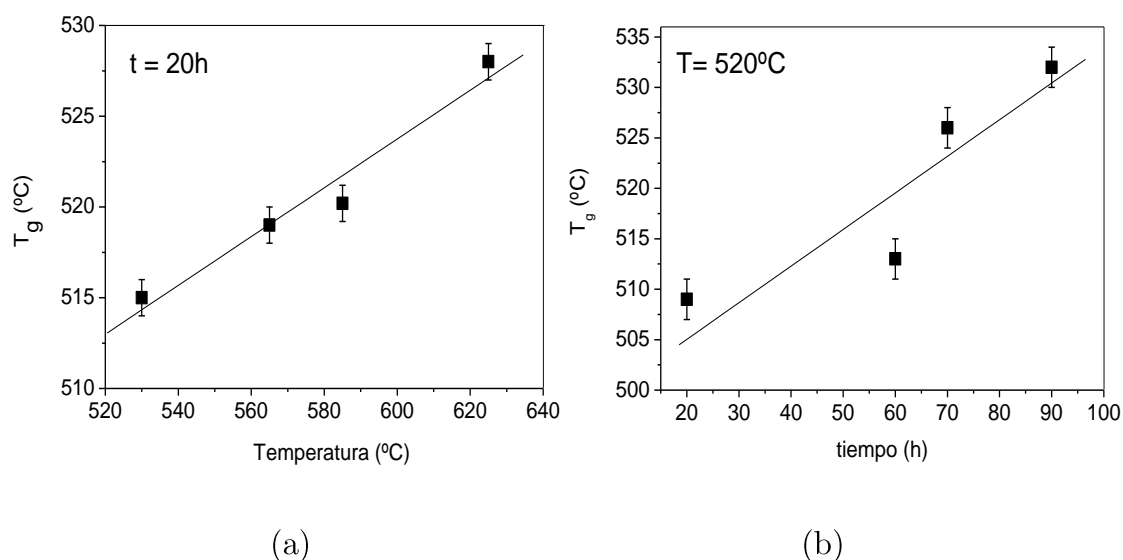
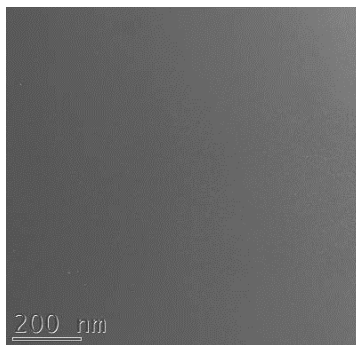


Fig.6.2.5: (a) Variación del  $T_g$  en función de la temperatura en tratamientos de 20 h. (b) Variación del  $T_g$  en función del tiempo en tratamientos a 520 °C.

### 6.2.3. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

La micrografía TEM del vidrio 70Si7La (Fig.6.2.6) indica que se trata de un vidrio de partida homogéneo, que no exhibe zonas de separación de fases. Es decir, no tiene lugar un proceso de inmiscibilidad durante el enfriamiento desde el fundido tal y como se observó para el vidrio de partida de composición 55Si10La.



*Figura 6.2.6: Micrografía TEM del vidrio 70Si7La.*

Durante la observación de la muestra en el microscopio ésta se daña bajo el haz de electrones, lo que indica una sensibilidad mucho mayor que la del vidrio 55Si10La. Esta inestabilidad es más acusada en el vitrocerámico y se ha atribuido al bajo contenido en alúmina que tiene esta composición en comparación con el vidrio 55Si10La.

La Fig.6.2.7a muestra la micrografía TEM de alta resolución del vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h, donde se aprecian cristales de unos 20 nm, en buen acuerdo con el tamaño calculado a partir de la ecuación de Scherrer (ver Fig. 6.2.3b). Las zonas próximas a los cristales marcadas con flechas son regiones dañadas bajo el haz de electrones. A mayor resolución se obtiene la Fig.6.2.7b, que muestra que los cristales de NaLaF<sub>4</sub> observados están formados por un único cristal. Se prevé que tiene lugar un proceso de separación de fases durante el tratamiento térmico como etapa preliminar al proceso de cristalización, aunque no se han estudiado por TEM vidrios tratados a 520°C durante tiempos más cortos, entre 0 y 2h, antes de que la aparición de los primeros cristales detectables por RX, que podrían confirmarlo. Kukkonen y col. [7] recogen el estudio por TEM de un vidrio de oxifluoruro con PbF<sub>2</sub>, inicialmente homogéneo, en el que tras 6 h de tratamiento a una temperatura cercana al T<sub>g</sub> aparecen núcleos aún amorfos de 0,5 nm, que son atribuidos a un estado previo a la cristalización de la fase de fluoruro, la cual tiene lugar a tiempos más largos.

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

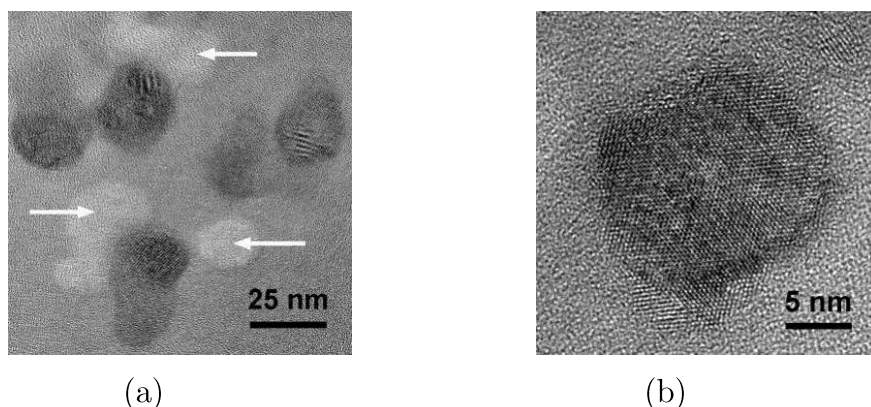


Figura 6.2.7: (a) Micrografía TEM del vitrocerámico 70Si7La obtenido a 520 °C durante 90 h, y (b) Micrografía TEM de alta resolución del un nano-cristal del mismo vitrocerámico.

La Fig.6.2.8a muestra otra micrografía de este vitrocerámico. Se observa la presencia de cristales con una distribución de tamaños estrecha y homogéneamente distribuidos. En esta micrografía también se observan zonas dañadas. Este daño en las regiones próximas a los cristales es una evidencia de que la composición química alrededor de los cristales es diferente de la de la matriz vítrea, lo que lleva al estudio de la interfase vidrio-cristal y su efecto limitante del crecimiento cristalino.

A partir de la técnica EFTEM se han desarrollado los mapas elementales de Al y de Si que se muestran en la Fig. 6.2.8b y c respectivamente, ya que son los constituyentes mayoritarios de la matriz vítrea tras la cristalización. El mapa de concentración de Al (Fig. 6.2.8b) se ha determinado utilizando su borde de ionización Al-L<sub>2,3</sub>. Se observa que este elemento está distribuido homogéneamente por todo el vitrocerámico y no hay ningún enriquecimiento de Al en ninguna zona. Por otro lado, el mapa de concentración de Si se muestra en la Fig.6.2.8c. Existe una correspondencia entre los cristales de la Fig. 6.2.8a y las zonas en blanco, atribuibles a zonas enriquecidas en Si. Para verificar si efectivamente existe una corteza de Si (correspondiente a sílice) alrededor de los cristales, se midió el tamaño de los cristales en la micrografía de la Fig. 6.2.8a y de aquellos en la Fig.6.2.8c, no encontrándose un aumento de tamaño en estos últimos que confirmase la presencia de esta capa limitadora del crecimiento cristalino.

En esta composición se vuelve a tener el problema que se veía en los mapas de concentración de Si en el vidrio 55Si10La, referente al solapamiento

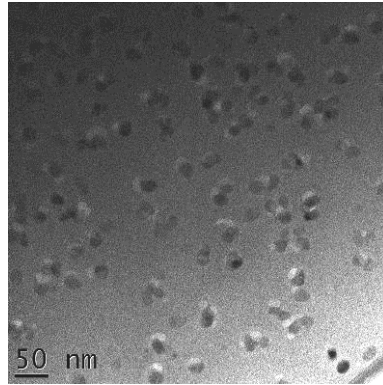
de los bordes de ionización del Si y el La, que hacen indistinguibles ambas contribuciones. Puede decirse que o no existe la barrera de sílice alrededor de los cristales, o ésta es tan pequeña que no se reconoce en los mapas de concentración de Si y no se aprecian diferencias de tamaño entre los cristales de la micrografía TEM y los del mapa de concentración de Si.

Para discriminar entre estas dos alternativas, se llevó a cabo el análisis EELS cuantitativo de Si a través de una línea que pasa por uno de los cristales de  $\text{NaLaF}_4$ , como muestra la Fig.6.2.9a. La distribución espacial de Si a lo largo de la línea marcada en la Fig.6.2.9a se muestra en la Fig.6.2.9b. Hay un incremento del 15 % en la señal del Si a 56 nm de distancia del primer punto medido comparado con la señal a 64 nm, 72 nm y 80 nm.

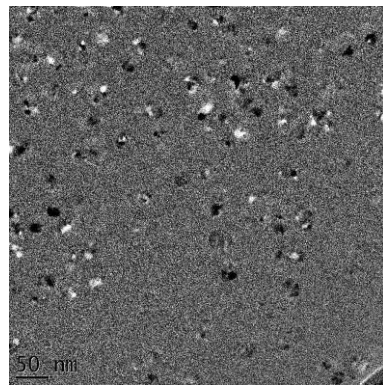
Por tanto, en este vitrocerámico sí se confirma la formación de una corteza de sílice alrededor de los cristales de  $\text{NaLaF}_4$ , que actúa inhibiendo su crecimiento, como se veía en la Fig. 6.2.1b.

Se ha llevado cabo una simulación TEM para verificar los datos anteriores, que se muestra en la Fig.6.2.10. Se ha modelizado una esfera de lantano de 15 nm y a continuación una corteza de Si de 15 nm de radio interno y 18 nm de radio externo. La combinación de ambas da una señal EELS simulada en buen acuerdo con la señal experimental.

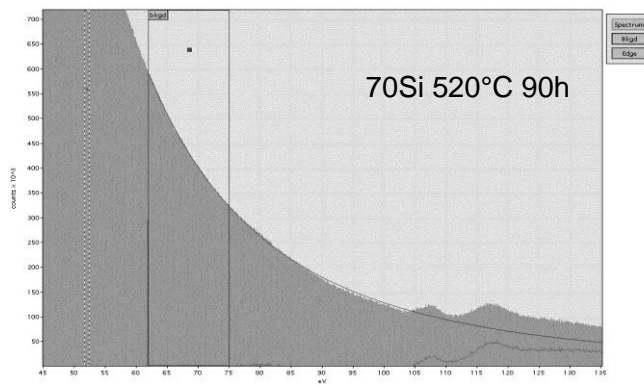
## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de $\text{NaLaF}_4$



(a)



(b)



(c)

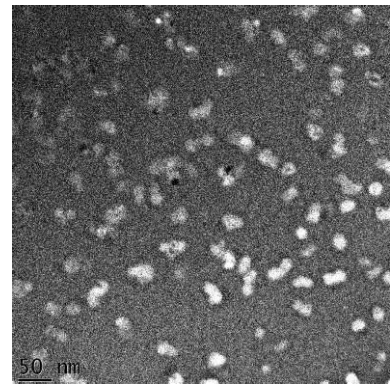


Figura 6.2.8: (a) Micrografía TEM del vitrocerámico 70Si7La obtenido a 520 °C durante 90 h (b) mapa elemental de Al-  $L_{2,3}$  (c) Señal EELS (derecha) del vitrocerámico y micrografía de EFTEM correspondiente, que representa el mapa elemental de La- $N_{4,5}/(\text{Si}-L_{2,3})$ .

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

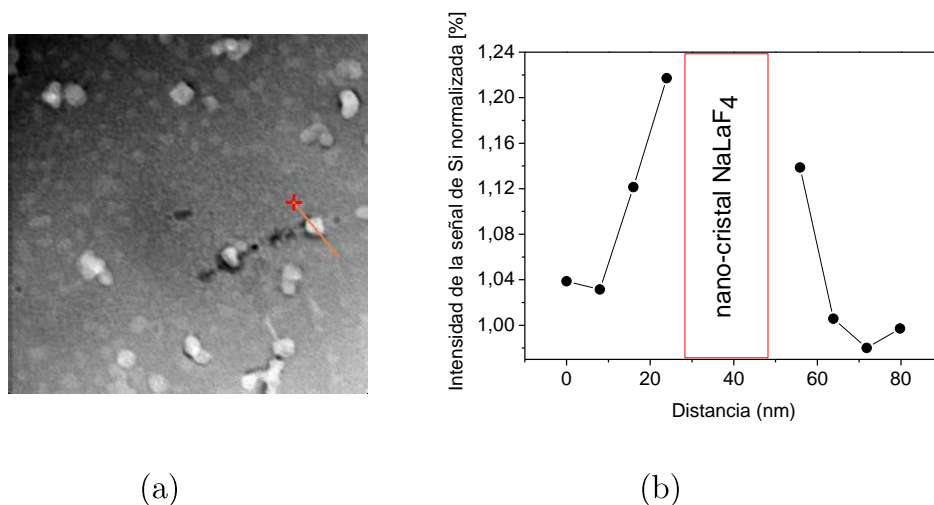


Figura 6.2.9: (a) Análisis en línea de la micrografía TEM en campo oscuro del vitrocerámico 70Si7La obtenido a 520 °C durante 90 h. Se indica la línea donde se ha hecho en análisis cuantitativo. (b) Intensidad de Si normalizada a lo largo de la línea marcada.

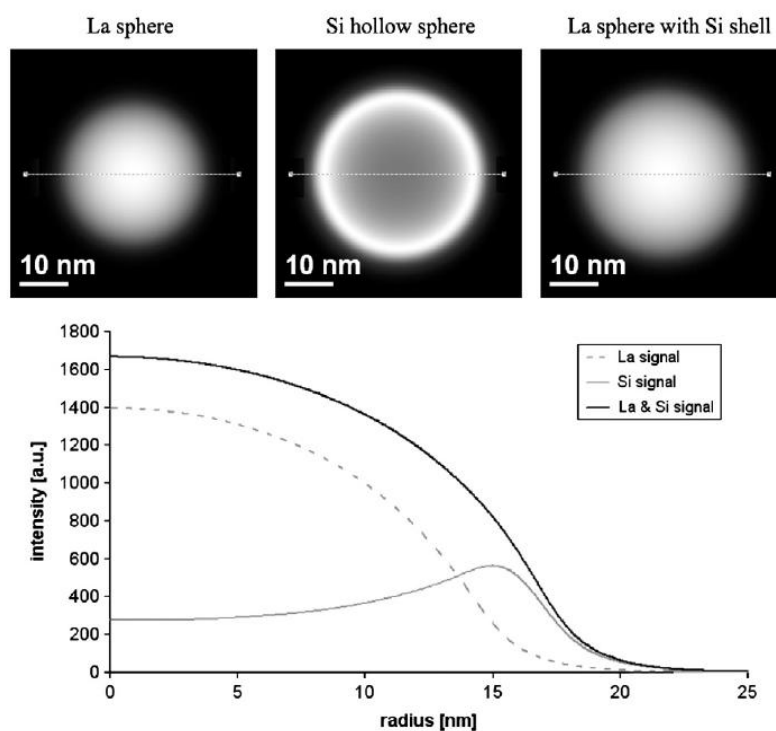


Figura 6.2.10: (arriba) Imágenes simuladas de una esfera de La y de una corteza de Si, y la combinación de ambas. (abajo) Análisis EELS en línea de las imágenes anteriores.

### 6.2.4. Estimación teórica de la composición de la interfase vidrio-cristal

Tras la confirmación mediante técnicas de TEM de la existencia de una barrera de sílice en la interfase vidrio-cristal que limita el crecimiento de los cristales, es interesante estimar la viscosidad de esta interfase.

Primeramente, se ha calculado la composición de la matriz vítrea del vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h, teniendo en cuenta que presenta un 5,2 % peso de NaLaF<sub>4</sub> (refinamiento Rietveld). Es decir, se ha substraído de la composición analizada del vidrio el Na, La y F que cristaliza. El resultado se indica en la Tabla 6.2.2.

A partir del análisis cuantitativo de la Fig.6.2.9b, se ha calculado la composición en la interfase. Para ello, se ha tomado que el punto a 80 nm de distancia del primer punto de medida en la Fig.6.2.9b tiene la concentración de sílice de la matriz vítrea residual (Tabla 6.2.2) y presenta un 1 % de intensidad de señal. Como la intensidad de la señal de Si es directamente proporcional al número de átomos de Si, se ha calculado que el punto a 56 nm, el cual está a unos 8 nm de distancia del cristal, tiene un 74,15 % mol de SiO<sub>2</sub>. La concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se ha variado, en base al mapa de concentración de Al de la Fig. 6.2.7b, en el que este elemento está igualmente repartido por todo el vitrocerámico, y se ha recalculado la cantidad del resto de componentes.

*Tabla 6.2.2: Composición en % mol del vidrio base 70Si7La, de la matriz vítrea en el vitrocerámico y de la interfase a 8 nm del cristal.*

% mol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
<b>Vidrio 70Si7La</b> <sup>i</sup>	65,10	6,18	6,11	7,51	3,58	11,52
<b>Matriz vítrea residual con 5.2 % peso NaLaF<sub>4</sub></b>	65,10	6,18	5,41	7,51	2,88	5,92
<b>Interfase d = 56 m (a 8 nm del cristal NaLaF<sub>4</sub>)</b>	74,15	6,18	4,90	6,80	2,61	5,36

<sup>i</sup> Se han tomado los % mol que proporciona directamente el análisis químico

Finalmente, a partir de la Ec. 6.2.1 propuesta por Lakatos y col. [8] se ha calculado la viscosidad para esta composición de interfase.

$$\log \eta = -A + \frac{B}{T - T_0} \quad (6.2.1)$$



## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

Donde A, B y T<sub>0</sub> se calculan de la siguiente manera:

$$A = 1,4550 - 1,4778 \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,8350 \cdot a_{\text{K}_2\text{O}} - 1,5183 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$B = 5736,4 - 6039,7 \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} - 1439,6 \cdot a_{\text{K}_2\text{O}} + 2253,4 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$T_0 = 198,1 - 25,07 \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}} - 321,0 \cdot a_{\text{K}_2\text{O}} + 294,4 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{en } ^\circ\text{C})$$

Los valores de  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  y  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  corresponden a las concentraciones referidos a 1 mol de SiO<sub>2</sub>. La temperatura T de la Ec.6.2.1 ha sido tomada como 520 °C, que es la temperatura a la que ha sido obtenido el vitrocerámico. Se obtiene un valor de  $\log \eta = 14,92$  (en dPa.s), aunque este valor es una estimación, ya que esta ecuación no incluye el contenido de flúor ( $a_{\text{F}} = 0,08$ ), que disminuiría la viscosidad, ni el contenido de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $a_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0,04$ ), que la aumentaría. Por tanto, la viscosidad en la interfase vidrio-cristal de este vitrocerámico se estima que es aproximadamente 26 veces mayor ( $\Delta \log \eta = \approx 1,5$ ) que el valor de viscosidad que se toma en el T<sub>g</sub>,  $\log \eta = 13,5$  en dPa.s, y casi el doble que la viscosidad en la matriz vítrea residual con 5,2 % peso NaLaF<sub>4</sub> en el vitrocerámico, a 520 °C ( $\log \eta = 14,68$ , calculada a partir de la Ec.6.21). Esta diferencia tan elevada de viscosidad explica claramente que el crecimiento cristalino quede limitado.

### 6.2.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la composición 70Si7La se han analizado los siguientes núcleos <sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al y <sup>23</sup>Na.

#### 6.2.5.1. RMN de <sup>27</sup>Al

La Fig.6.2.11 muestra los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al del vidrio y de varios vitrocerámicos. A 60 ppm se sitúa la banda de resonancia principal, atribuida a átomos de Al en coordinación IV. Tanto el vidrio como los vitrocerámicos presentan además bandas muy poco intensas (menos del 3 % de los átomos de Al) alrededor de 30 y 0 ppm, correspondientes a átomos de Al en coordinación V y VI. En general, no se observan grandes diferencias entre los entornos del Al en el vidrio y en los vitrocerámicos.

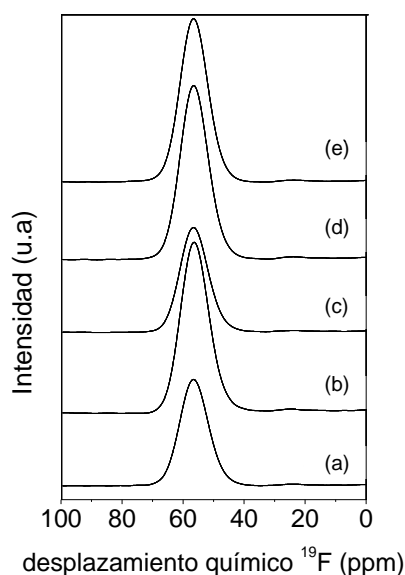


Figura 6.2.11: Espectros de RMN del núcleo  $^{27}\text{Al}$  del vidrio 70Si7La (a) y de los vitrocerámicos obtenidos a 530 °C durante 20 h (b), 565 °C durante 20 h (c), 530 °C durante 50 h (d) y 530 °C durante 72 h (e).

#### 6.2.5.2. RMN de $^{19}\text{F}$

La Fig. 6.2.12 muestra los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio base y de tres vitrocerámicos en función de la temperatura, obtenidos a 530, 600 y 650 °C durante 20 h. También se incluye en la figura el espectro de la fase sintetizada NaLaF<sub>4</sub> a partir de la reacción en estado sólido de NaF y LaF<sub>3</sub>. En el espectro del vidrio base se observa una banda de resonancia a -180 ppm, y una mucho más ancha centrada a -46 ppm. La primera se atribuye a entornos Al-F-Na del flúor, de acuerdo a la referencia [9] para el Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> cristalino. Esta banda también estaba presente en los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio 55Si10La (Fig.6.1.15). La segunda banda, al tener mucha amplitud, incluye una distribución ancha de entornos de flúor Na-F-La en este vidrio, similar a los entornos La-F observados en el vidrio anterior 55Si10La (Fig.6.1.15). En el vidrio de partida 70Si7La no se ha observado una separación de fases mediante TEM, sin embargo, este ordenamiento de entornos de flúor en el vidrio puede existir a escala mucho más pequeña, no observable por microscopía, y que con el tratamiento térmico, induce una separación de fases, como etapa previa a la cristalización [7]. Los vitrocerámicos presentan bandas estrechas a -24, -54 y -60 ppm, que se asignan a entornos de flúor en la fase cristalina NaLaF<sub>4</sub>, como se deduce de la coincidencia con las bandas de resonancia de la fase cristalina sintetizada NaLaF<sub>4</sub>. La banda a -180 ppm correspondiente a entornos Al-F-Na

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

sigue presente en los vitrocerámicos, aunque con menor intensidad que en el vidrio, y su intensidad respecto a las bandas de NaLaF<sub>4</sub> decrece conforme aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico de obtención de los vitrocerámicos.

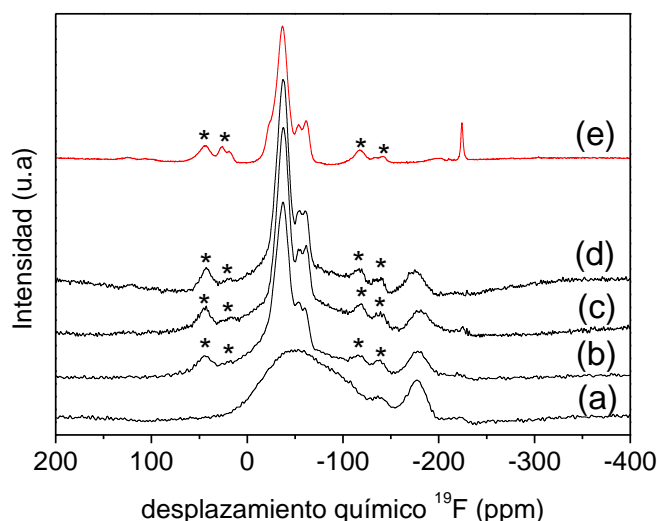


Figura 6.2.12: Espectros de RMN del núcleo  $^{19}\text{F}$  del vidrio 70Si7La (a) y de los vitrocerámicos obtenidos a 530 °C (b), 600 °C (c), 650 °C (d) durante 20 h y NaLaF<sub>4</sub> cristalino (e). La banda a -225 ppm en el espectro (e) se debe a una impureza de NaF. Las bandas de rotación se marcan con \*.

La Fig. 6.2.13 muestra los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio base y de los vitrocerámicos en función del tiempo de tratamiento a 530 °C. También se muestra el espectro de la fase NaLaF<sub>4</sub> sintetizada. Los espectros de estos vitrocerámicos son similares a los representados en la Fig. 6.2.12, pero los vitrocerámicos obtenidos a 530 °C durante 50 y 72 h presentan una banda muy estrecha a -225 ppm. Esta banda se atribuye a la cristalización de NaF. Esta fase no se había detectado anteriormente por DRX, sin embargo, la Fig. 6.2.13b muestra el difractograma de rayos-X del vitrocerámico obtenido a 530 °C durante 50 h recogido en un barrido de  $2\theta$  mucho más lento que los desarrollados hasta ahora (0.03° paso, 10 s/paso). En él se puede apreciar el pico de difracción del NaF a 39° ( $2\theta$ ). La no detección de NaF en anteriores difractogramas se debe a la mínima cantidad de esta fase en estos vitrocerámicos, por debajo del límite de detección del difractómetro de rayos-X. La cristalización de NaF se explica de acuerdo al modelo de formación de una

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

corteza de sílice alrededor de los cristales. Cuando el flúor ya no puede difundirse más para dar lugar a los cristales de NaLaF<sub>4</sub> y éstos no pueden crecer más por el efecto de la barrera de sílice, el flúor remanente en la matriz vítrea tiende a cristalizar en la siguiente forma termodinámicamente más estable que es el NaF ( $\Delta H$  (NaF) = -576 kJ.mol<sup>-1</sup>) frente a ( $\Delta H$  (NaLaF<sub>4</sub>) = -2240 kJ.mol<sup>-1</sup>). Por tanto, esta cristalización adicional de NaF es una evidencia de la formación de una interfase vidrio-cristal.

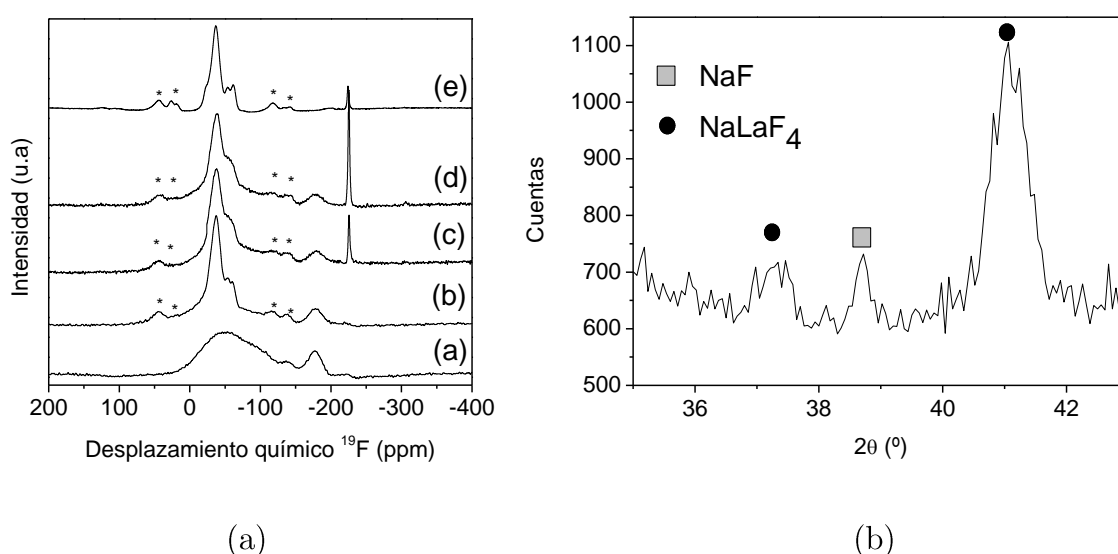


Figura 6.2.13: (a) Espectros de RMN del núcleo<sup>19</sup>F del vidrio 70Si7La (a) y de los vitrocerámicos obtenidos a 530 °C durante 20 h (b), 50 h (c) 72 h (d) y NaLaF<sub>4</sub> cristalino (e) Las bandas de rotación se marcan con \*. (b) Difractograma de rayos-X del vitrocerámico obtenido a 530 °C durante 50 h con un barrido de 0,03 ° de paso y 10 s/paso.

### 6.2.5.3. RMN de <sup>23</sup>Na

Dado que la fase que cristaliza en esta composición contiene Na, es interesante analizar los espectros de RMN de <sup>23</sup>Na. La Fig.6.2.14a muestra los espectros RMN de <sup>23</sup>Na de los vitrocerámicos obtenidos en la cinética de cristalización a 520 °C, desde 50 a 90 h. La banda principal presenta dos contribuciones. Una banda muy ancha, atribuible a Na en entornos vítreos, junto con una resonancia muy estrecha a -20 ppm, atribuible a Na en los cristales de NaLaF<sub>4</sub> [10]. Ésta última aumenta su intensidad con el tiempo de tratamiento. Además, los vitrocerámicos obtenidos tras 70 y 90 h de tratamiento presentan una banda adicional a 6 ppm, más intensa con el tiempo de tratamiento. Dirken y col. [11] atribuyen esta banda a Na en entornos de NaF.

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

Por tanto, al igual que se observaba en los vitrocerámicos obtenidos a 530 °C donde a partir de 50 h de tratamiento cristalizaba NaF (Fig. 6.2.10a), en los vitrocerámicos obtenidos a 520 °C también se observa esta cristalización secundaria de NaF a partir de 70 h de tratamiento.

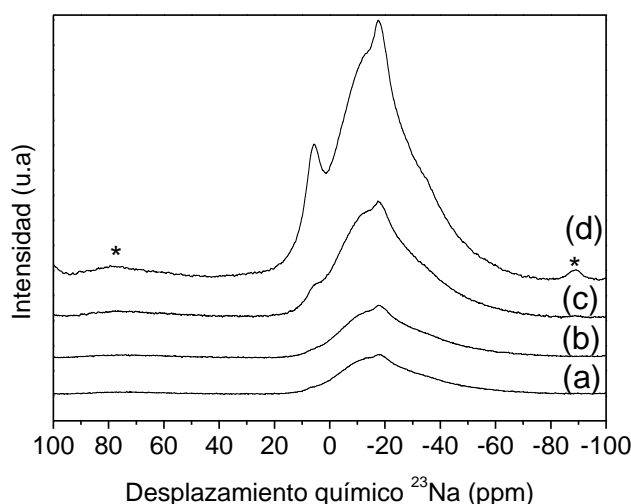


Figura 6.2.14: Espectros de RMN del núcleo  $^{23}\text{Na}$  en un campo de 9,4T del los vitrocerámicos obtenidos a 520 °C durante 50 h (a), 60 h (b), 70 h (c) y 90 h (d).

### 6.2.6. Estudio de difusión del flúor

La formación de la interfase vidrio-cristal que limita el crecimiento cristalino es un proceso controlado por la cinética de la cristalización, en la que la difusión del flúor sufre una desaceleración.

Para el estudio de la difusión del flúor se ha diseñado el experimento mostrado en el apartado 4.5. La Tabla 6.2.3 muestra las características dilatométricas de los vidrios 70Si2La y 70SiLaO empleados en este experimento.

A partir de estos valores, se decidió desarrollar los tratamientos térmicos a una temperatura superior al  $T_g$  en el que ninguno de los dos vidrios 70Si2La y 70SiLaO desvitrificara, eligiéndose 540 y 560 °C, durante 40 h. La Fig.6.2.15 muestra la micrografía de SEM de la unión entre ambos vidrios y los perfiles de concentración de los elementos en la composición. Se observa claramente que el flúor es el único elemento que cambia significativamente su concentración al pasar de uno a otro vidrio.

6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

Tabla 6.2.3. Características dilatométricas de los vidrios empleados para el experimento de difusión de flúor.

Características dilatométricas	70Si2La	70SiLaO
$T_g (^{\circ}\text{C}) \pm 2$	504	542
$T_d (^{\circ}\text{C}) \pm 2$	592	645
$\alpha (\text{K}^{-1}) \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$	10,1	9,5

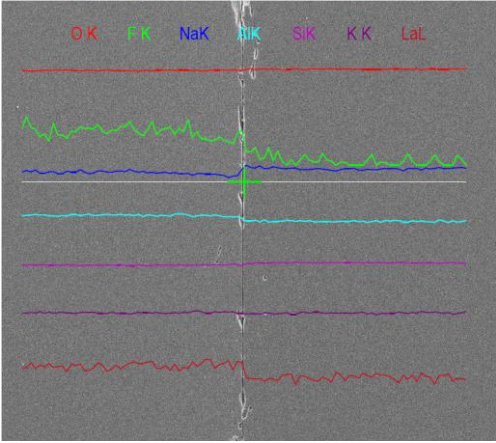


Figura 6.2.15: Micrografía SEM de la interfase entre el vidrio 70Si2La (izquierda) y 70SiLaO (derecha). Los perfiles de concentración de los elementos en las composiciones se muestran con líneas.

Se ha representado la concentración de F en función de la distancia en la interfase entre los dos vidrios, y se muestra en la Fig.6.2.16. A partir de las Ecs.4.39-4.40 se han calculado los coeficientes de difusión  $D$  a las dos temperaturas indicadas, obteniendo  $D(\text{F}, 540^{\circ}\text{C}) = 5,91 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D(\text{F}, 560^{\circ}\text{C}) = 7,84 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , es decir, mayor cuanto más elevada es la temperatura, como es de esperar. Estos valores son similares a los encontrados para la difusión de flúor en vitrocerámicos de BaF<sub>2</sub> [12].

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

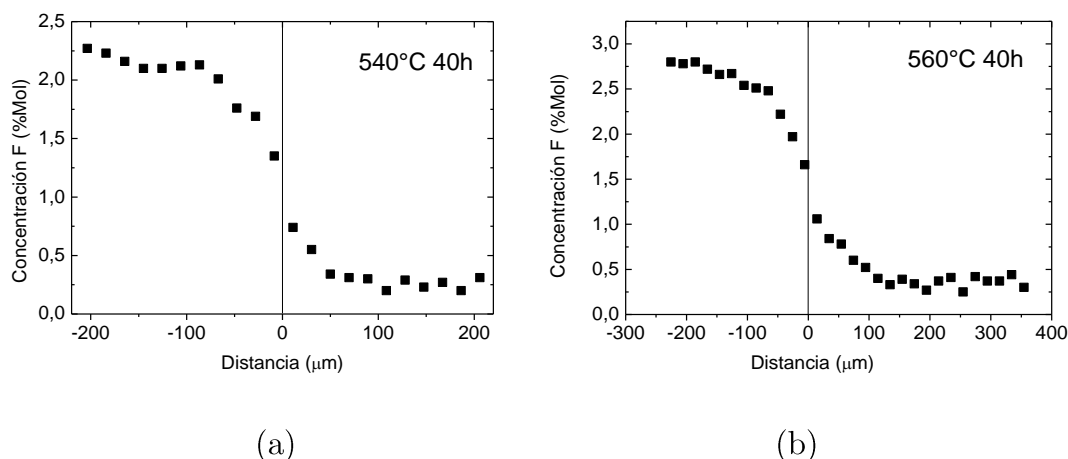


Figura 6.2.16: Concentración de F en función de la distancia en la interfase entre los vidrios 70Si2La y 70SiLaO a (a) 540 °C, 40 h y (b) 560 °C, 40 h.

### 6.2.7. Efecto de la adición de dopantes en la cristalización de NaLaF<sub>4</sub> en el vidrio 70Si7La

Se han obtenido vitrocerámicos del vidrio 70Si7La dopado con Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en concentraciones desde 0,1 hasta 0,7 % mol, a partir del tratamiento térmico del vidrio a 540 °C durante 100 h. Todos los vitrocerámicos obtenidos son transparentes con un ligero color verdoso por la presencia de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

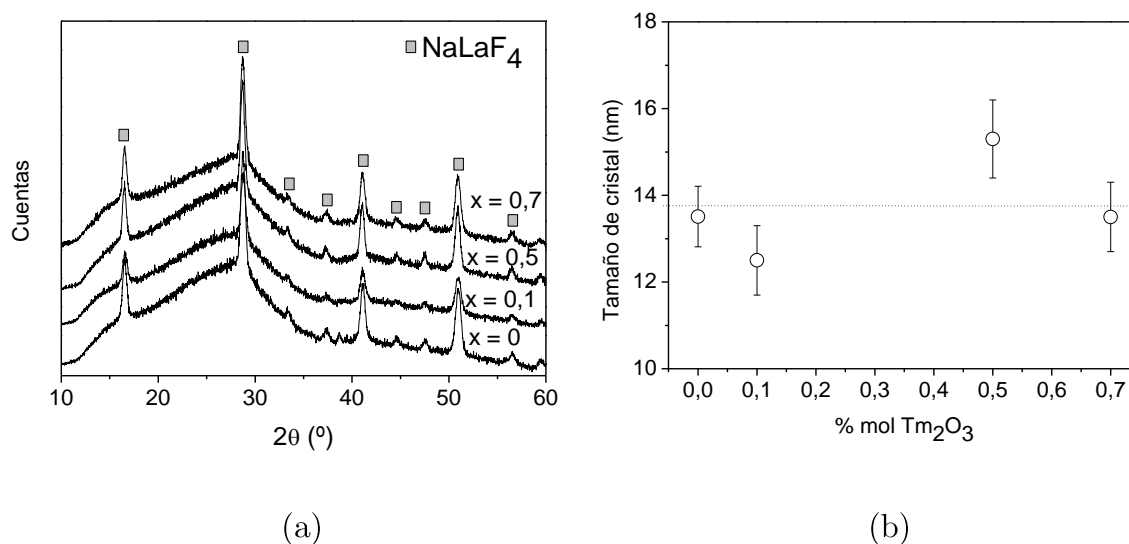


Figura 6.2.17: (a) Difractogramas de Rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7La-xTm, obtenidos a 540 °C durante 100 h (b) Variación del tamaño de cristal en función del contenido en Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los vitrocerámicos anteriores.

La Fig.6.2.17a muestra los difractogramas de rayos-X de estos vitrocerámicos, en los que se indica que la fase que cristaliza es NaLaF<sub>4</sub> al igual que en los vitrocerámicos no dopados. La Fig.6.2.17b representa el tamaño de los cristales NaLaF<sub>4</sub> en función del contenido en Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calculado a partir de la Ecuación de Scherrer. El tamaño de cristal se mantiene entre 12 y 16 nm, por lo que para este tratamiento térmico (540 °C, 100 h) la concentración de dopante no tiene una gran influencia sobre el tamaño de cristal. Por otro lado, sí se ha observado un cambio en los parámetros de red del cristal  $a$  y  $c$  a medida que aumenta la concentración de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 6.2.18).

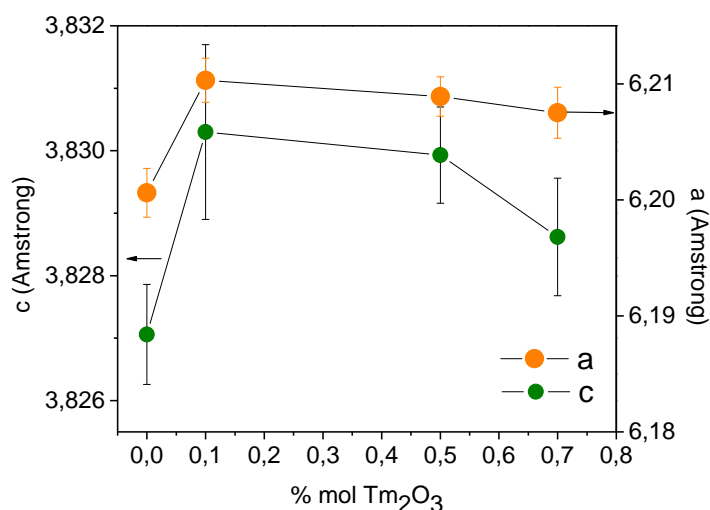


Figura 6.2.18: Parámetros de red  $a$  y  $c$  de los vitrocerámicos obtenidos a 540°C durante 100 h en función del contenido en Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

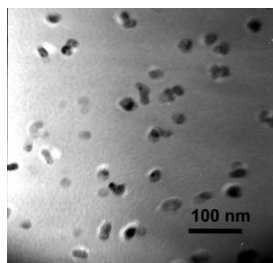
Se observan dos tendencias distintas, similares a las que publica Chen [13] en vitrocerámicos de LaF<sub>3</sub> dopados con Yb<sup>3+</sup>. Para concentraciones bajas de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como 0,1%mol, los parámetros de red aumentan respecto a aquellos en el vitrocerámico no dopado obtenido en el mismo tratamiento térmico. Esta tendencia se debe a que existe una competencia entre la fuerza de atracción de Coulomb y las interacciones repulsivas que crean una presión negativa que expande la red cristalina. Para concentraciones de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,5 y 0,7 % mol los parámetros de red disminuyen ya que el efecto predominante es la sustitución del La<sup>3+</sup> por Tm<sup>3+</sup> en la red cristalina de NaLaF<sub>4</sub>.

La caracterización estructural por TEM del vitrocerámico dopados con 0,1 % mol de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Fig.6.2.19. Se observan cristales en una



## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

distribución estrecha de tamaño de aproximadamente 30 nm, en una matriz vítrea muy homogénea. Se observa que muchos de los cristales están dañados por la radiación electrónica.



*Figura 6.2.19: Micrografías TEM del vitrocerámico 70Si7La -01Tm obtenido a 540 °C durante 30 h.*

La caracterización de los vitrocerámicos 70Si7La -07Tm ha sido más completa que la desarrollada para aquellos vitrocerámicos con menor concentración de dopante (70Si7La -01Tm y 70Si7La -05Tm). Por tanto, se ha decidido dedicar un apartado a su caracterización estructural.

A partir del vidrio 70Si7La-07Tm se han obtenido vitrocerámicos en tratamientos térmicos de 100 h desde 540 °C a 600 °C, y en la cinética de cristalización a 540 °C desde 80 hasta 140 h. Todos los vitrocerámicos son transparentes.

En este apartado se expondrán los resultados de la caracterización de los vitrocerámicos dopados resultantes mediante DRX, RMN de <sup>19</sup>F y <sup>23</sup>Na y TEM.

### 6.2.7.1. Difracción de rayos-X

La Fig.6.2.20a muestra los difractogramas de Rayos-X de los vitrocerámicos obtenidos en función de la temperatura de tratamiento desde 540 °C ( $\approx T_g + 20$  °C) y una duración de 100 h. Todos ellos indican la cristalización de NaLaF<sub>4</sub> y se observa que la intensidad de los picos de difracción aumenta con la temperatura de tratamiento. La Fig.6.2.20b representa la dependencia del tamaño de cristal con la temperatura. Se ha representado también esta misma variación en los vitrocerámicos no dopados para su comparación, con la diferencia que éstos fueron obtenidos en tratamientos de 20 h en lugar de 100 h a temperaturas similares.

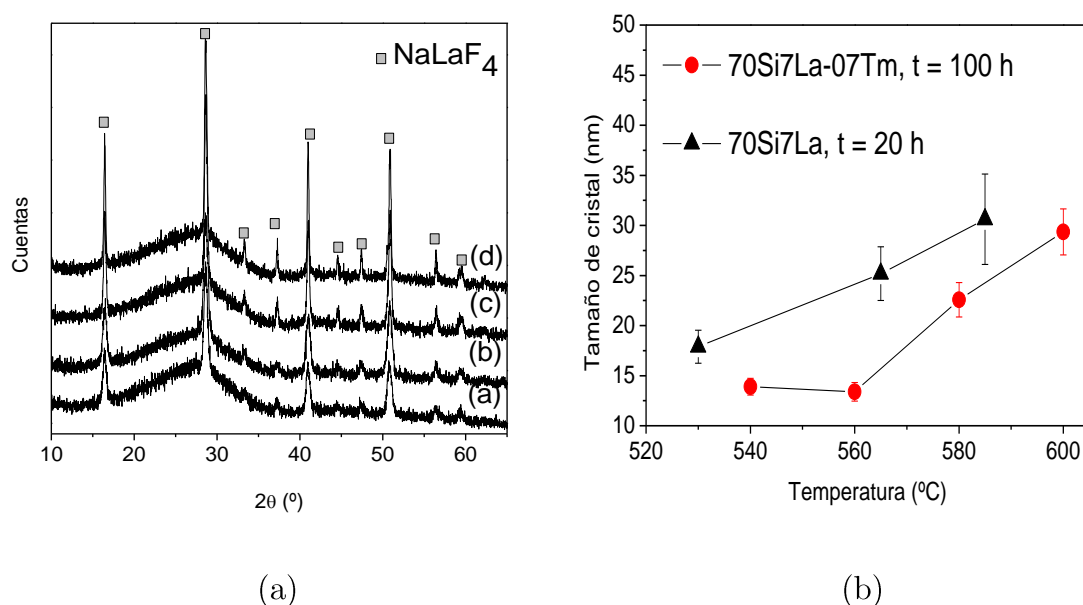


Figura 6.2.20: (a) Difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7La-07Tm, obtenidos a (a) 540 °C, (b) 560 °C, (c) 580 °C y (d) 600 °C durante 100 h (b) Variación del tamaño de cristal en función de la temperatura en tratamientos de 100 h en los vitrocerámicos 70Si7La-07Tm y de 20 h en los vitrocerámicos 70Si7La.

Los vitrocerámicos no dopados presentan tamaños de cristal muy similares a los vitrocerámicos dopados a pesar de su menor tiempo de tratamiento, 20 h frente a 100 h. Este resultado indica que el tamaño de cristal adquiere su máximo valor más rápido en los vitrocerámicos no dopados frente a los dopados, por lo que en esta composición también parece haber un retraso en la cristalización.

Por otro lado, los difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos obtenidos en la cinética a 540 °C se muestran en la Fig.6.2.21a. No se observan picos de difracción a tiempos menores de 80 h y la intensidad de los picos de difracción apenas varía con el tiempo, lo que da una idea de la baja variación de cristalinidad con la duración del tratamiento. La Fig.6.2.21b representa el tamaño cristalino en función del tiempo de obtención de los vitrocerámicos, en comparación con los vitrocerámicos no dopados en la misma cinética de cristalización. Estos últimos presentan picos de difracción desde 10 h de tratamiento a 540 °C, mientras que con la adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se observan picos de difracción hasta 80 h. A partir de este tiempo el tamaño de cristal no varía, manteniéndose a 13 nm. Por el contrario, los vitrocerámicos no dopados siguen una tendencia creciente desde 15 a 22 nm desde 10 a 80 h. Por tanto, se

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

confirma un retraso en la cristalización con la adición de 0,7 % mol de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, similar a la que se observaba en los vitrocerámicos 55Si10La-1Tm.

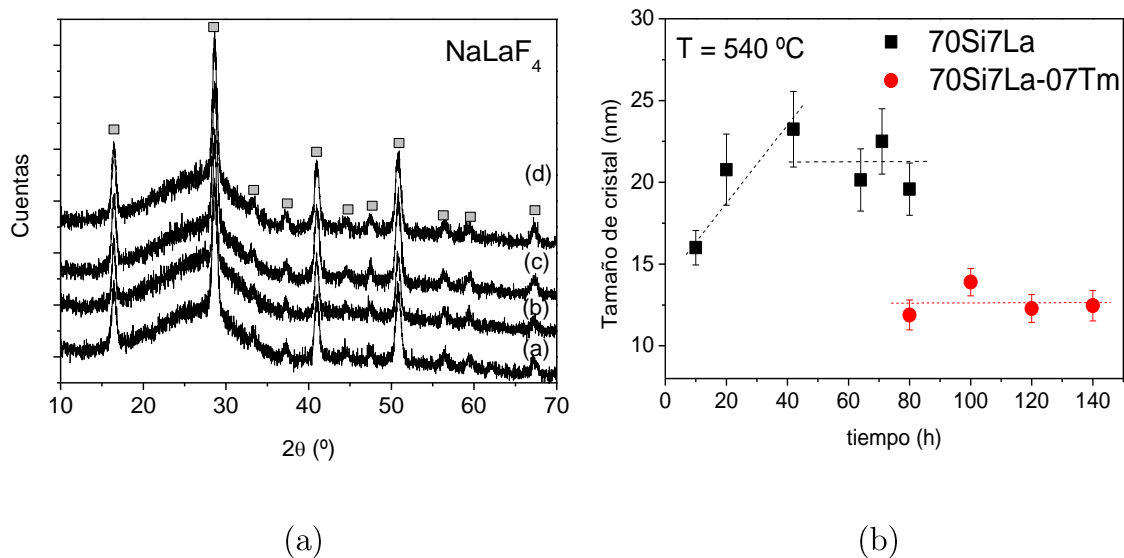


Figura 6.2.21: (a) Difractogramas de Rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7La-07Tm, obtenidos a 540 °C desde 80 hasta 140 h (b) Variación del tamaño de cristal en función del tiempo a 540 °C en los vitrocerámicos 70Si7La-07Tm y 70Si7La.

### 6.2.7.2. Caracterización estructural mediante TEM

La micrografía del vidrio 70Si7La-07Tm se muestra en la Fig.6.2.22a. Este vidrio presenta zonas de separación de fases que no se veían en la micrografía del vidrio sin dopar 70Si7La (Fig.6.2.5) de aproximadamente 10 nm homogéneamente distribuidas y de naturaleza no cristalina como muestra el patrón de difracción de electrones.

Se observa el daño severo por radiación que han sufrido algunas zonas que aparecen mas claras en la micrografía. El correspondiente vitrocerámico mostrado en la Fig.6.2.21b presenta cristales de aproximadamente 20 nm muy dañados durante el tiempo de exposición bajo el haz de electrones.

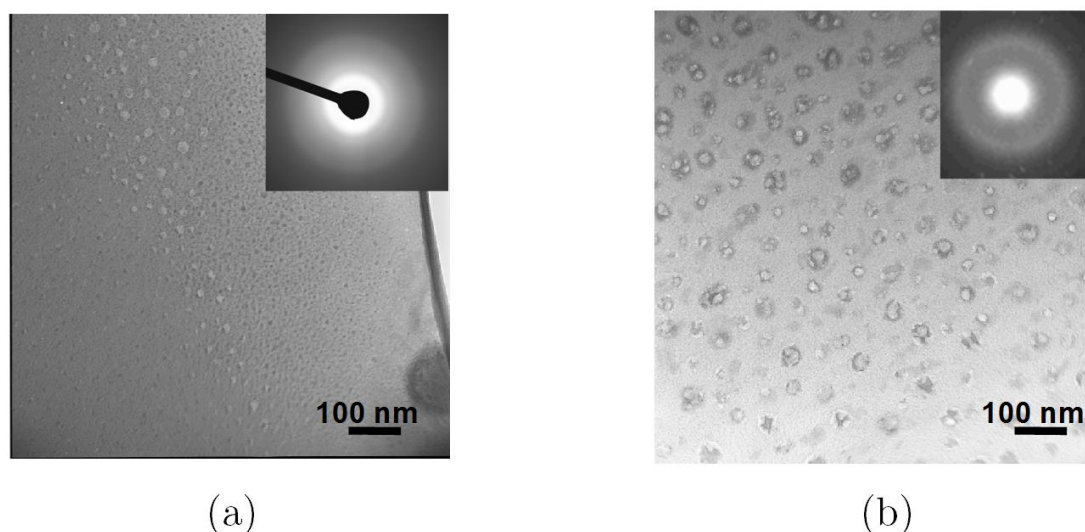


Figura 6.2.22: Micrografías TEM de (a) vidrio 70Si7La-07Tm y (b) vitrocerámico 70Si7La-07Tm obtenido a 540 °C durante 100 h.

#### 6.2.7.3. Caracterización estructural mediante RMN de <sup>19</sup>F y <sup>23</sup>Na

La Fig. 6.2.23 muestra los espectros de RMN de <sup>19</sup>F del vidrio 70Si7La-07Tm y los vitrocerámicos obtenidos a 540 °C desde 100 a 140 h y a 600 °C durante 100 h. Al igual que se observaba en las Figs.6.2.12 y 6.2.13a, el vidrio presenta una banda de resonancia muy ancha desde 0 ppm hasta -100 ppm, mientras que los vitrocerámicos presentan en esta zona las tres bandas de resonancia del F en el NaLaF<sub>4</sub> cristalino. Por lo tanto, el vidrio 70Si7La-07Tm también presenta enlaces Na-F-La, que actúan de precursores de los cristales de NaLaF<sub>4</sub> en los vitrocerámicos.

La banda correspondiente a enlaces Al-F-Na a -180 ppm, que se veía en las Figs.6.2.12 y 6.2.13 aparece mucho menos intensa en estas muestras dopadas, apenas visible en el vidrio 70Si7La-07Tm. Esto indica que hay una mayoría de flúor enlazado como La-F-Na en los núcleos pre-cristalinos mencionados y el flúor remanente en la matriz vítrea enlazado como Al-F-Na es una minoría. Como se ha calculado a partir del análisis químico del vidrio, existe una mayor retención de flúor en la composición dopada, frente a la no dopada (Tablas 5.1 y 5.10), 22 % y 41 % de pérdida de flúor respectivamente, lo que podría estar relacionado con una mayoría de entornos Na-F-La. No obstante, esto daría lugar a una fracción cristalina mucho mayor en la composición dopada respecto a la composición no dopada, y de acuerdo a lo estudiado en la composición anterior, 55Si10La-1Tm, la adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no aumenta significativamente la

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

fracción cristalina. Sin embargo, la adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta la extensión de la separación de fases en el vitrocerámico, la cual podría contener zonas amorfas junto con los cristales, que no contribuirían a aumentar la fracción cristalina. Como trabajo futuro se cuantificará la fracción cristalina de los vitrocerámicos 70Si7La-07Tm y se comparará con los de la composición no dopada.

En ninguno de los vitrocerámicos se observa la banda de resonancia correspondiente al NaF a -225 ppm, lo cual soporta el hecho de que el flúor residual en la matriz vítrea tras la cristalización de NaLaF<sub>4</sub> en entornos Al-F-Na sea una mínima parte. Es decir, en los vitrocerámicos prácticamente todo el flúor está en entornos de La-F-Na ya sea formando gotas de separación de fases o como cristales de NaLaF<sub>4</sub> en los vitrocerámicos.

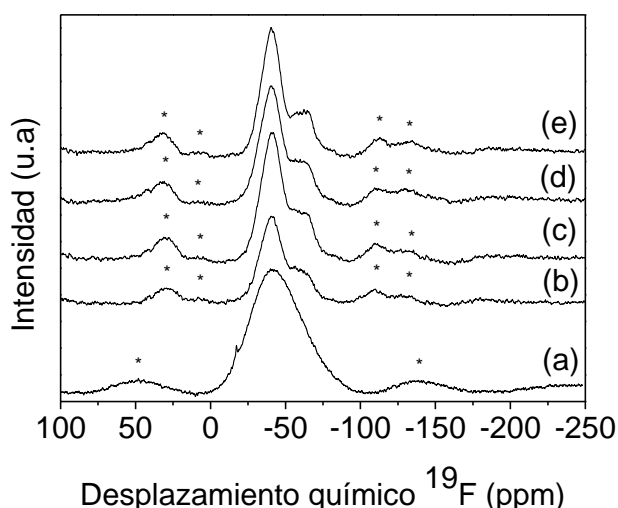


Figura 6.2.23: (a) Espectros de RMN del núcleo <sup>19</sup>F del vidrio 70Si7La-07Tm (a) y de los vitrocerámicos obtenidos a 540 °C durante 100 h (b), 120 h (c) 140 h (d) y a 600 °C durante 100 h (e). Las bandas de rotación se marcan con \*.

El espectro de RMN de <sup>23</sup>Na del vitrocerámico 70Si7La-07Tm obtenido a 540 °C durante 100 h se muestra en la Fig.6.2.24, junto con el correspondiente al vitrocerámico no dopado obtenido a 520 °C durante 90 h, para su comparación.

Se observa una banda de resonancia muy estrecha en ambos materiales a -17 y -19 ppm atribuida a Na en los cristales de NaLaF<sub>4</sub> junto con una contribución más ancha de Na en la matriz vítrea, tal como se veía en la Fig.6.2.12. A diferencia del vitrocerámico sin dopar, el vitrocerámico 70Si7La-

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

07Tm no presenta la banda de resonancia a 6 ppm correspondiente a NaF, en buen acuerdo con los espectros de <sup>19</sup>F que tampoco presentan la banda correspondiente a esta fase.

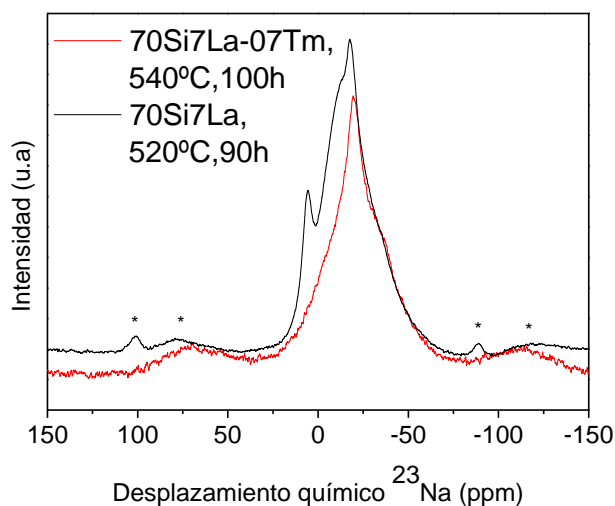


Figura 6.2.24: Espectros de RMN del núcleo <sup>23</sup>Na del vitrocerámico 70Si7La-07Tm obtenido a 540 °C durante 100 h y del vitrocerámico 70Si7La obtenido a 520 °C durante 90 h. Las bandas de rotación se marcan con \*.

### 6.2.8. Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámicos 70Si7La-07Tm

En este apartado se van a comparar los espectros de absorción y de emisión del vidrio 70Si7La-07Tm con los de los vitrocerámicos obtenidos.

#### 6.2.8.1. Espectroscopía de absorción

Los espectros de absorción del vidrio 70Si7La-07Tm y los de sus vitrocerámicos obtenidos a 540, 560 y 580 °C durante 100 h se muestran en la Fig.6.1.25.

La transparencia en ambos materiales es menos alta que la que se observaba en la composición 55Si10La-1Tm (Fig.6.1.33). A 600 nm el vidrio tiene un 72 % de transmitancia. La transmitancia disminuye desde 60 % en el obtenido a 540 °C durante 100 h, hasta el 50 % en el obtenido a 580 °C durante 100 h. Esta disminución de transmitancia en los vitrocerámicos respecto al vidrio puede estar relacionada con la presencia de cristales. Jin y col. [14]

observan una disminución de transmitancia del 10 % al pasar del vidrio a un vitrocerámico, que contiene nano-cristales de LaF<sub>3</sub> de 10 nm, dopados con Er<sup>3+</sup>, lo que apoya la disminución observada para estos vitrocerámicos 70Si7La-07Tm, que presentan entre 12 y 20 nm de tamaño de cristal (Fig.6.2.20b).

Se pueden observar siete bandas de absorción: a 357 y 379 nm, correspondientes a la transición hasta el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, a 462 y 475 nm hasta el nivel <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, a 653 y 682 hasta el nivel <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub> y a 791 nm hasta el nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub>.

A diferencia de la composición 55Si10La-1Tm (Fig.6.1.32), en estos materiales el borde de absorción está desplazado hacia menores longitudes de onda, lo que permite que se vean bandas de absorción a partir de 320 nm, como la transición hasta el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub>. Otra diferencia es que la banda correspondiente a la transición hasta el nivel <sup>1</sup>G<sub>4</sub> está resuelta en dos picos en esta composición 70Si7La-07Tm, mientras que en la 55Si10La-1Tm sólo se observa uno (Fig.6.1.30). Este resultado está directamente relacionado con la diferente composición, simetría y campo cristalino (cristales de LaF<sub>3</sub> o NaLaF<sub>4</sub>) del ión Tm<sup>3+</sup> en cada composición de vidrio y vitrocerámicos.

Comparando los espectros del vidrio 70Si7La-07Tm y sus vitrocerámicos en la Fig.6.2.25, no se observan diferencias, por lo que con estas medidas no se puede concluir que parte de los iones Tm<sup>3+</sup> se hayan incorporado a la fase cristalina de NaLaF<sub>4</sub>.

#### 6.2.8.2. *Parámetros de Judd-Ofelt*

A partir de los espectros de absorción del vidrio y del vitrocerámico obtenido a 540 °C durante 100 h se han calculado los parámetros de Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  y  $\Omega_6$ , de acuerdo a la Ec.4.42. La Tabla 6.2.4 muestra los valores de estos parámetros en el vidrio y vitrocerámico indicados.  $\Omega_2$  está relacionado con la simetría y la covalencia del entorno del Tm<sup>3+</sup>, disminuyendo al pasar de un entorno de óxido a uno de fluoruro, como se observa en la Tabla 6.2.4 al comparar vidrio y vitrocerámico.

Por tanto, de los valores de  $\Omega_2$  en los dos materiales se confirma que en el vitrocerámico predomina un entorno más iónico que en el vidrio, es decir, de fluoruro, y una mayor simetría, debido a un entorno cristalino. Por otro lado,  $\Omega_6$  está relacionado con la viscosidad y la rigidez de la matriz donde se encuentra el

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

ión Tm<sup>3+</sup>. Este valor disminuye del vidrio al vitrocerámico, lo que está de acuerdo con el paso de un entorno de óxido a uno de fluoruro [15]. Finalmente, la relación  $\Omega_4 / \Omega_6$  se define como el parámetro de calidad espectroscópica y al aumentar del vidrio al vitrocerámico indica que la eficiencia de las transiciones electrónicas es mayor en éste [16].

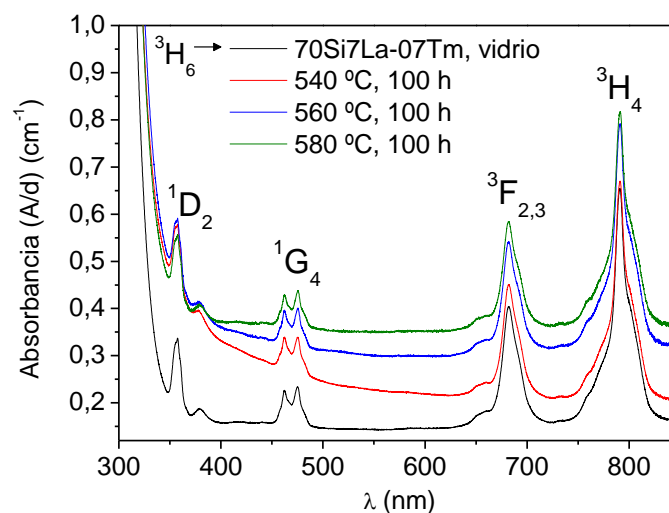


Figura 6.2.25: Espectros de absorción del vidrio 70Si7La-07Tm y los vitrocerámicos obtenidos a 540 °C, 560 ° y 580 °C durante 100 h.

Tabla 6.2.4: Parámetros de Judd-Ofelt para vidrio 70Si7La-07Tm y su vitrocerámico obtenido a 540 °C durante 100 h.

Parámetros de Judd-Ofelt	$\Omega_2 \cdot 10^{-20}$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20}$	$\Omega_4/\Omega_6$
<b>70Si7La-07Tm</b>	8,73	2,47	0,43	5,74
<b>70Si7La-07Tm, 540 °C, 100 h</b>	4,60	1,51	0,07	21,57

### 6.2.8.3. Espectroscopía de emisión

#### 6.2.8.3.1. Procesos de emisión lineales a partir de la excitación a 488 nm

La Fig.6.2.26 muestra los espectros de emisión del vidrio y diferentes vitrocerámicos a partir de la excitación a 488 nm, al igual que se hizo anteriormente en la composición 55Si10La-1Tm.



## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

Se observan cuatro bandas de emisión que son comunes en el vidrio y en los vitrocerámicos centradas a 800, 670, 650 y 607 nm y que se atribuyen a las transiciones

$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ ,  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  y  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  respectivamente, de acuerdo al diagrama de niveles de energía de la Fig.6.1.33a. Por otro lado, los vitrocerámicos presentan bandas adicionales muy estrechas a 607, 639 y 720 nm. Estas bandas se atribuyen a emisiones del ión  $Tm^{3+}$  en entornos cristalinos de NaLaF<sub>4</sub>.

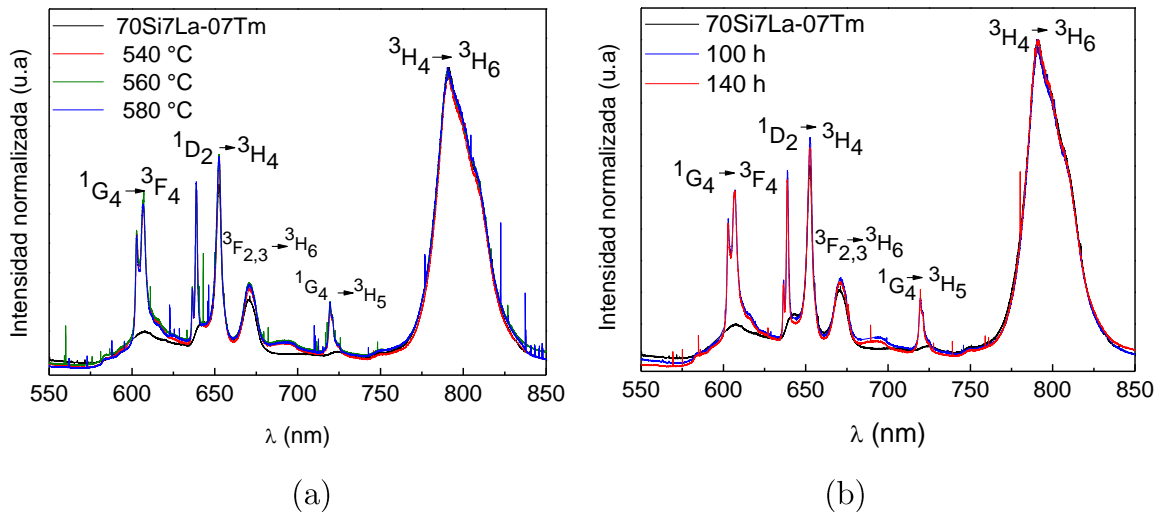


Figura 6.2.26: Espectros de emisión a 488 nm de excitación de (a) vidrio 70Si7La-07Tm y vitrocerámicos obtenidos en tratamientos de 100 h desde 540 hasta 580 °C y (b) vidrio 70Si7La-07Tm y vitrocerámicos obtenidos a 540 °C a 100 y 140 h. Las bandas de emisión corresponden a las transiciones indicadas de acuerdo al diagrama en la Fig.6.1.33a.

No se observan cambios en los espectros con la temperatura de tratamiento térmico (Fig.6.2.26a) ni con el tiempo (Fig.6.2.26b), lo que está de acuerdo con la poca variación de tamaño cristalino que se observa en estos vitrocerámicos en las Figs.6.2.19b y 6.2.20b, y que indica además que la fracción cristalina debe ser muy similar en los vitrocerámicos obtenidos.

La comparación de los espectros de emisión del vitrocerámico 70Si7La-07Tm y del vitrocerámico 55Si10La-1Tm (Fig.6.2.27a) indica un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de aproximadamente 2 nm del vitrocerámico 70Si7La-07Tm respecto al 55Si10La-1Tm. Aunque ambos vitrocerámicos muestran diferencias con sus respectivos vidrios éstas son mucho más notables en el vitrocerámico 70Si7La-07Tm. Esto es debido a que a la longitud de onda de excitación usada, 488 nm, las emisiones desde los niveles de  $Tm^{3+}$  en entornos

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

de NaLaF<sub>4</sub> son más eficientes que en entornos LaF<sub>3</sub>. Esto indica la relevancia de las distintas simetrías que adoptan los iones lantánidos en las diferentes matrices que los alojan, en este caso LaF<sub>3</sub> y NaLaF<sub>4</sub>, como indica la Fig.6.2.27b.

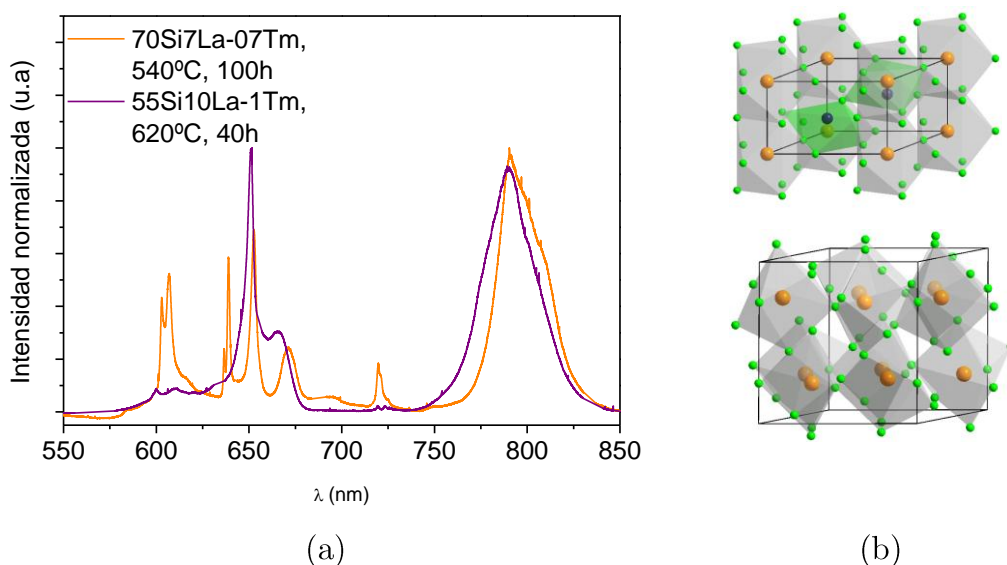


Figura 6.2.27: (a) Espectros de emisión a 488 nm de excitación del vitrocerámico 55Si10La-1Tm obtenido a 620 °C durante 40 h y del vitrocerámico 70Si7La-07Tm obtenido a 540 °C durante 100 h. (b) Estructura cristalina del LaF<sub>3</sub> (arriba) y NaLaF<sub>4</sub> (abajo).

### 6.2.8.3.2. Procesos de emisión no lineales a partir de la excitación a 790 nm: Emisión Up-conversion

La Fig.6.2.28 muestra los espectros de emisión up-conversion del vidrio 70Si7La-07Tm y del vitrocerámico obtenido a 540 °C durante 100 h a partir de la excitación a 790 nm, de igual manera que se hizo con la composición anterior en la Fig.6.1.35a.

Tanto el vidrio como el vitrocerámico muestran una banda desde 350 nm hasta 525 nm, que está formada por dos contribuciones, una banda con máximo a 425 nm y otra banda con máximo a 475 nm, ligeramente desplazadas con respecto a las que se ven en la Fig.6.1.35a para la composición 55Si10La-1Tm. Estas dos bandas corresponden a las transiciones  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  and  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  respectivamente, de acuerdo al diagrama de niveles de energía del Tm<sup>3+</sup> mostrado en la Fig. 6.1.35b. La intensidad de esta banda de emisión en el color azul es mucho mayor en el vitrocerámico que la que presenta el vidrio, indicando la mayor eficiencia de emisión del Tm<sup>3+</sup> en entornos de NaLaF<sub>4</sub>. La relación de intensidades entre las bandas de emisión en el vitrocerámico y en el vidrio es mucho mayor de lo que se veía en la Fig. 6.1.35a para la composición

55Si10La-1Tm, lo que indica que en esta composición 70Si7La-07Tm la emisión del Tm<sup>3+</sup> en entornos de NaLaF<sub>4</sub> es más eficiente respecto al vidrio que en el caso de los entornos de LaF<sub>3</sub> a la longitud de onda de excitación utilizada (790 nm).

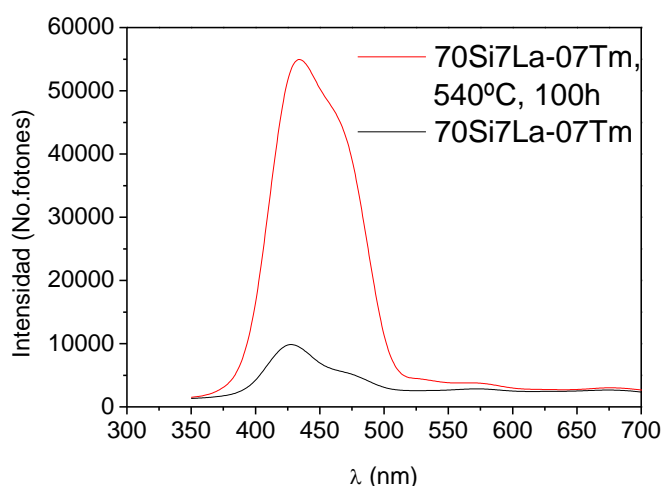


Figura 6.2.28: Espectro de emisión up-conversion del vidrio y vitrocerámico 70Si7La-07Tm a partir de la excitación a 790 nm.

### 6.2.9. Caracterización óptica del vidrio 70Si7La-Tm/Yb

El co-dopado Tm/Yb es conocido por aumentar la intensidad de la emisión en el azul a partir de la excitación en el infrarrojo. Por un lado, se puede excitar a los iones Yb<sup>3+</sup> a 980 nm, y por otro a los iones Tm<sup>3+</sup> a 790 nm, como ya se ha mostrado en el apartado anterior.

Se ha co-dopado el vidrio 70Si7La con 0,2%mol Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/0,5%mol Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El T<sub>g</sub> de este vidrio es 539 °C, 25 °C más que le vidrio 70Si7La-07Tm. Es decir, la sustitución parcial de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afecta significativamente a la estructura del vidrio. La peculiaridad de este vidrio es que no se ha conseguido cristalizar a partir de diferentes tratamiento térmicos. Los difractogramas de los vidrios tratados a 580 °C (T<sub>g</sub> +40 °C), 600 °C y 640 °C durante 24 h no presentan picos de difracción. Sin embargo, no se descarta que pueda cristalizar a tiempos más largos, ya que puede deberse a una cuestión de mayor tiempo de inducción, como se ha observado al pasar de composiciones no dopadas a dopadas con Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo tanto, en un trabajo futuro se utilizarán fluoruros como fuente de

iones lantánidos, en lugar de óxidos, para aumentar la cantidad de flúor y favorecer la cristalización, y se aumentarán los tiempos de tratamiento térmico.

A continuación, se presentarán los resultados de la caracterización óptica de este vidrio.

El espectro de absorción de este vidrio se muestra en la Fig.6.2.29. Se observan las bandas de absorción del Tm<sup>3+</sup> a 379, 466, 682, 790 nm, 1207 y 1700 nm correspondientes a las transiciones desde el nivel <sup>3</sup>H<sub>6</sub> hasta los niveles <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub> y <sup>3</sup>F<sub>4</sub> respectivamente, y una banda ancha desde 900 a 1000 nm del Yb<sup>3+</sup> correspondientes a la excitación desde el nivel fundamental multiplete <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (n) (n= 1,2,3,4) hasta el estado excitado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> (m) (m= 1,2,3).

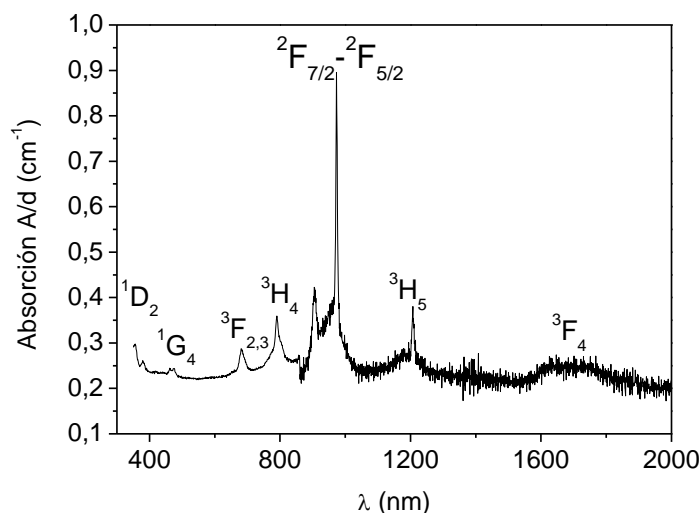


Figura 6.2.29: Espectro de absorción del vidrio 70Si7La-02Tm/05Yb.

Para este vidrio se ha elegido excitar al Tm<sup>3+</sup> a 790 nm para obtener la emisión up-conversion en el color azul. El espectro de emisión se muestra en la Fig.6.2.30a. Aparecen dos bandas muy bien resueltas centradas a 455 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>) y a 480 nm (<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>). En las composiciones dopadas únicamente con Tm<sup>3+</sup>, 55Si10La-1Tm y 70Si7La-07Tm, la banda <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> es ligeramente menos intensa que la banda <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>, (Figs.6.1.35a y 6.2.28), mientras que en esta composición co-dopada Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se observa lo contrario, es decir una relación de intensidades (<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>)/ (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>) mucho más alta que en las composiciones anteriores. Esto quiere decir que la transición <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> está muy favorecida frente a la transición <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>, lo cual se explica por el mecanismo de

transferencia de energía que se representa en la Fig.6.2.30b: El Tm<sup>3+</sup> en el estado fundamental absorbe un fotón de 790 nm excitándose hasta el nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. La energía de este nivel excitado se transfiere a un ión Yb<sup>3+</sup> en el estado fundamental excitándolo hasta su nivel excitado <sup>3</sup>F<sub>5/2</sub> mientras que el nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub> del Tm<sup>3+</sup> se desexcita hasta el nivel fundamental (proceso *a*). Desde este nivel, el Tm<sup>3+</sup> absorbe un segundo fotón para volver al nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub> donde intercambia su energía con el nivel excitado <sup>3</sup>F<sub>5/2</sub> del Yb<sup>3+</sup> (proceso *b*), llegando al nivel emisor <sup>1</sup>G<sub>4</sub> que se desexcita emitiendo a 480 nm. De esta manera, se reduce la población en el nivel <sup>3</sup>H<sub>5</sub> por procesos de relajación no radiativos, como sucede en el mecanismo de muestras dopadas sólo con Tm<sup>3+</sup> (Fig.6.1.35b) y las emisiones desde el nivel <sup>1</sup>D<sub>2</sub> se dan con menor probabilidad, resultando en una banda a 455 nm muy poco intensa [17].

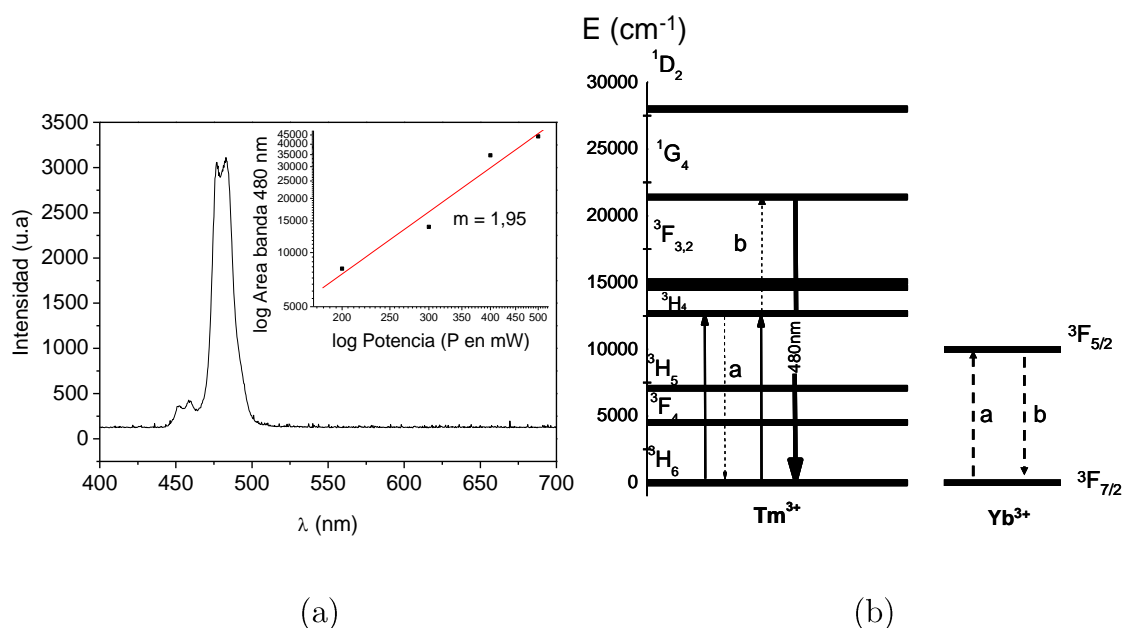


Figura 6.2.30: (a) Espectro de emisión up-conversion del vidrio 70Si7La-02Tm/05Yb a partir de la excitación a 790 nm. En el interior de la figura se representa la variación de la intensidad a 480 nm frente a la potencia de bombeo. (b) Diagrama de niveles de energía del Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> en el que se muestra el mecanismo que da lugar a la emisión up-conversion anterior.

En el interior de la Fig.6.2.30a se representa la dependencia de la intensidad de la banda a 480 nm con la potencia del bombeo a 790 nm de excitación. La recta que ajusta los datos experimentales tiene una pendiente que se aproxima a 2. Por tanto, el mecanismo propuesto en la Fig.6.2.30b en el que intervienen 2 fotones es correcto.

### 6.2.10.Conclusiones

## 6.2. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7La: Cristalización de NaLaF<sub>4</sub>

Se han obtenido vitrocerámicos transparentes que contienen cristales de NaLaF<sub>4</sub> menores de 30 nm, a partir de tratamientos térmicos de un vidrio de composición 70SiO<sub>2</sub>-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O-8 K<sub>2</sub>O-7LaF<sub>3</sub> (mol%).

Se observa una inhibición del crecimiento cristalino, similar a la que presenta la composición anterior 55Si10La. El vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h presenta un 5% peso de NaLaF<sub>4</sub>.

El análisis por RMN de <sup>19</sup>F del vidrio da evidencias de entornos Na-F-La, precursores de los cristales, igual que en el vidrio base 55SiLa donde existían enlaces La-F. Este ordenamiento de entornos de flúor en el vidrio puede existir a escala mucho más pequeña en el vidrio base 70Si7La, no observable por microscopía, y que con el tratamiento térmico, induce a una separación de fases, como etapa previa a la cristalización.

También se ha confirmado mediante RMN de <sup>19</sup>F, la cristalización adicional de NaF en vitrocerámicos obtenidos a tiempos más largos (530 °C, 50 y 72 h), cuando el flúor no puede difundir hacia el cristal, como consecuencia de la formación de la barrera alrededor de los cristales. Mediante análisis EELS a través de uno de los cristales de NaLaF<sub>4</sub> se ha observado la interfase matriz vítrea-cristal enriquecida en sílice. Se ha calculado que la viscosidad en esta interfase es el doble que la viscosidad en la matriz, lo que soporta la inhibición del crecimiento cristalino.

Se ha analizado el efecto de la adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los parámetros de red del NaLaF<sub>4</sub> disminuyen en función del contenido en Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como consecuencia de la sustitución de La<sup>3+</sup> por Tm<sup>3+</sup>. La adición de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afecta en gran medida la extensión de la separación de fases en los vitrocerámicos, dando lugar a una mayoría de entornos Na-F-La de flúor, respecto a los entornos Al-F-Na. Se ha desarrollado el estudio de la cristalización en la composición dopada con 0,7% mol de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No se observan picos de cristalización hasta 80 h de tratamiento a 540 °C, por lo que en esta composición también existe un retraso en la cristalización respecto a la composición no dopada. El tamaño cristalino se mantiene constante a 14 nm desde 80 a 140 h de tratamiento a 540 °C, y varía de 15 a 30 nm de 540 a 600 °C durante 100 h.

Las medidas de luminiscencia del vidrio y vitrocerámico 70Si7La-07Tm muestran la distribución del Tm<sup>3+</sup> en la matriz vítrea y en los cristales de

NaLaF<sub>4</sub>. La emisión up-conversion azul a partir de la excitación a 790 nm, es mucho más intensa en el vitrocerámico que en el vidrio. Esta composición ha sido seleccionada para hacer guías de onda. El vidrio co-dopado 70Si7La-Tm/Yb, a partir de la excitación a 790 nm, aumenta la emisión a 480 nm respecto a la de 455 nm, debido al proceso de transferencia de energía entre los dos iones.

### 6.2.11. Conclusions

Thermal treatments of 70SiO<sub>2</sub>-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8Na<sub>2</sub>O-8 K<sub>2</sub>O-7LaF<sub>3</sub> (mol%) glass at temperatures very close to T<sub>g</sub> give rise to NaLaF<sub>4</sub> nano-crystallisation, which have ~30 nm in diameter.

Se observa una inhibición del crecimiento cristalino, similar a la que presenta la composición anterior 55Si10La. El vitrocerámico obtenido a 520 °C durante 90 h presenta un 5% peso de NaLaF<sub>4</sub>.

An inhibition of the crystal growth is observed, similar to that shown in the previous composition 55Si10La. Quantitative Rietveld refinement indicated crystalline fractions of around 5 wt.%.

<sup>19</sup>F NMR analysis shows Na-F-La bonds, precursors of the crystals, similar to 55Si10La glass, which presents La-F bonds. This environment of fluorine in the glass is not detectable by TEM, and with the heat treatment it induces a phase separation, acting as an early stage in the development of crystals

Moreover, NaF crystallisation occurs when fluorine in the glassy matrix can not diffuse into the NaLaF<sub>4</sub> crystals due to the effect of the formed diffusional barrier. EELS-line scans across nano-crystals indicated a significant increase of the Si concentration in a shell-like region around the NaLaF<sub>4</sub> nano-crystals. The viscosity in the interphase glassy matrix-crystal of the glass-ceramic obtained at 520 °C during 90 h is twice that calculated for the glassy matrix, supporting the inhibition of crystal growth.

The effect of the addition of Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been analysed. NaLaF<sub>4</sub> lattice parameters decrease with Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the glass-ceramics from 0,1% to 0,7% mol, confirming the substitution of Tm<sup>3+</sup> for La<sup>3+</sup> in NaLaF<sub>4</sub> nanocrystals. A crystallisation study was developed in the 0,7% mol Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped glass, providing crystal sizes nearly constant around 14 nm, for heat treatments at 540

°C from 80 to 140 h. On the other hand, crystal size increases with temperature (540–600 °C) in 100 h treatments from 15 to 30 nm. A delay in the crystallisation process in the 0,7% mol Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped glass, respect to the undoped one, is observed from the analysis of the crystal sizes, similarly to the 55Si10La-1Tm composition. The addition of Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extremely affects the extension of the phase separation, leading to a majority of Na-La-F fluorine environments respect to Al-Na-F ones.

Photoluminescence emission measurements in the 70Si7La glass and glass-ceramic provide information about the distribution of Tm<sup>3+</sup> between the glass matrix and the crystallised fluorides. Tm<sup>3+</sup> up-conversion mechanism show much higher blue emission intensity, under 790 nm excitation, in the glass-ceramic compared with the glass. This composition has been selected to produce planar waveguides. Co-doped Tm/Yb glass was optically characterised, showing an increase on the 480 nm-emission band respect to that at 455 nm, under 790 nm excitation, due to an energy transfer process between both ions.

### 6.2.12.Referencias

- 
1. M.M.Lage, F.M.Matinaga, J.Y Gesland, R.L Moreira: “Optical phonon modes and crystal structure of NaLaF<sub>4</sub> single crystals”, J. App.Phys., 2006, 99, 053510.
  2. A.Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, Th. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi: “Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of light-emitting sodium lanthanide tetrafluorides”, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 2802–2806.
  3. J.P.M. van der Meer, R.J.M. Konings, D. Sedmidubsky, A.C.G. van Genderen, H.A.J. Oonk: “Calorimetric analysis of NaF and NaLaF<sub>4</sub>”, J. Chem. Thermodynamics, 2006, 38, 1260–1268.
  4. J.H. Burns: “Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds”, Inorg. Chem.,1965, 4, 881.
  5. J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. jr. Richardson, J.V. Smith: “Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K”, J. Amer. Chem. Soc., 1987, 109, 3639.



6. A.Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, Th. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi: "Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of lightemitting sodium lanthanide tetrafluorides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2802–2806.
7. L.L Kukkonen, I.M Reany, D. Furniss, M.G Pellat, A. B Seddon: "Nucleation and crystallisation of transparent erbium III-doped, oxyfluoride glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solid.*, 2001, 290, 25-34.
8. T. Lakatos, L.G. Johansson, B. Simmingköld: "Viscosity temperature relations in the glass system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO in the composition range of technical glasses", *Glass technol.*, 1972, 13, 3, 88-95.
9. T.J. Kiczensky, J.F. Stebbins: "Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses", *J. Non-Cryst. Solid.*, 2002, 306, 160–168.
10. T.J. Kiczensky, L.S. Du, J.F. Stebbins: "F-19 NMR study of the ordering of high field strength cations at fluoride sites in silicate and aluminosilicate glasses", *J. Non-Cryst.Solid.*, 2004, 337, 142–149.
11. P. Dirken, J.B.H Jansen, R.D Schuiling: "Influence of octahedral polymerization on <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al MAS NMR in alkali fluoroaluminates", *American Mineralogist*, 1992, 77, 718-724.
12. Ch.Bocker, I. Avramov , Ch. Rüssel: "Viscosity and diffusion of barium and fluoride in Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> glasses", *Chem. Phys.*, 2010, 369, 96–100.
13. D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, Influence of Yb<sup>3+</sup> content on microstructure and fluorescence of oxyfluoride glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nano-crystals, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 101, 464–469.
- 14 W.Jin, Q. Xusheng, F. Xianping, W. Minquan: "Preparation and Luminescence of Er<sup>3+</sup> Doped Oxyfluoride Glass Ceramics containing LaF<sub>3</sub> Nanocrystals". *J.Rare Earths*, 2006, 24, 67 – 71.
15. F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, Q.Yang: "Effect of different Er<sup>3+</sup> compounds doping on microstructure and photoluminescent properties of oxyfluoride glass ceramics", *Physica B* 403 (2008) 2417–2422.

16. Y.Yu, D.Chen, Y.Wang, F.Liu, E.Ma: “A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence”, J. Non-Cryst.Solid., 2007, 353, 405–409.
17. F. Song, L. Han, C. Zou, J. Su, K. Zhang, L. Yan, J. Tian: “Upconversion blue emission dependence on the pump mechanism for Tm<sup>3+</sup>-heavy-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal”, Appl. Phys. B, 2007, 86, 653–660.

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

Los vitrocerámicos de esta composición se han obtenido a partir de una cinética de cristalización a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\approx T_g + 30\text{ }^\circ\text{C}$ ). La viscosidad del vidrio a esta temperatura es de  $\log \eta = 12,8$  ( $\eta$  en dPa.s) (Fig.5.3). En estos tratamientos tiene lugar la cristalización de  $\alpha\text{-KLaF}_4$ . También se han obtenido vitrocerámicos en tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, en los que a partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tiene lugar la cristalización adicional de una nueva fase polimórfica de la anterior,  $(\text{KLaF}_4)_{1.5}$ , conocida en la bibliografía como  $\beta\text{-KLaF}_4$ .

Todos los vitrocerámicos obtenidos son transparentes, incluso a tiempos tan largos como 340 h ( $\approx 14$  días) a  $580\text{ }^\circ\text{C}$ .

En este apartado se expondrán los resultados de la caracterización de los vitrocerámicos resultantes mediante DRX, dilatometría, densidad, DSC, TEM y RMN de los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{19}\text{F}$ . Finalmente, se expondrán los vidrios y vitrocerámicos de esta composición co-dopados con iones lantánidos y su caracterización estructural y óptica.

#### 6.3.1. Difracción de Rayos X

La Fig.6.3.1a muestra los difractogramas de rayos X de los vitrocerámicos obtenidos en la cinética a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  desde 1 hasta 340 h. No se observan picos de difracción claros hasta las 3 h de tratamiento. Los picos de difracción coinciden con la fase cristalina  $\alpha\text{-KLaF}_4$  (JCDPS 075-2020), de simetría cúbica. El  $\text{KLaF}_4$  presenta dos polimorfos: una estructura cúbica tipo fluorita ( $\alpha\text{-KLaF}_4$ ), en la que los sitios cristalográficos de los cationes están ocupados al azar por los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{La}^{3+}$  [1] (Fig.6.3.2a), y una estructura hexagonal ( $\beta\text{-KLaF}_4$ ) [2] (Fig.6.3.2b).

Los picos de difracción observados en la Fig. 6.3.1a presentan una anchura significativa, lo que da una idea del tamaño nanométrico de los cristales, sin embargo, los picos se estrechan a medida que aumenta el tiempo de tratamiento de 1 a 340 h.

La dependencia del tamaño cristalino con el tiempo de tratamiento a  $580\text{ }^\circ\text{C}$  se ha calculado a partir de la ecuación de Scherrer (Ec.4.26) en base al pico de difracción  $2\theta \approx 43^\circ$ , y se muestra en la Fig.6.3.1b. Se observa que el tamaño

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

de cristal apenas varía con el tiempo de tratamiento desde 5 a 340 h, manteniéndose prácticamente constante e igual a 8 nm. Sin embargo, se observa un ligero aumento de tamaño en los vitrocerámicos obtenidos a 217 y 340 h, en buen acuerdo con la anchura de sus correspondientes picos de difracción, respecto al resto de difractogramas. Todo esto indica que la velocidad de crecimiento cristalino es muy lenta a esta temperatura.

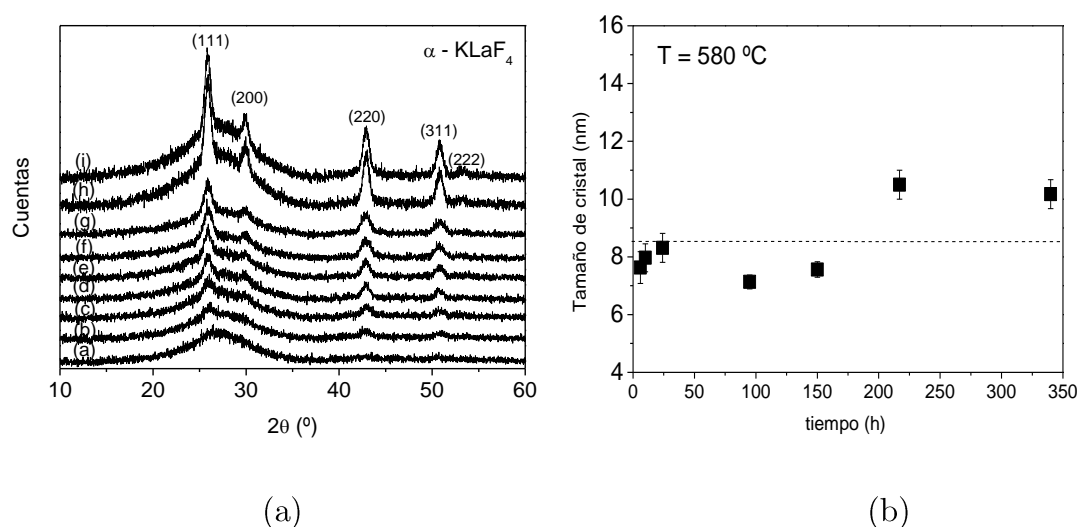


Figura 6.3.1: (a) Difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7LaK obtenidos a 580 °C durante (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 24 h, (f) 95 h, (g) 150 h, (h) 217 h., (i) 340 h. (b) Dependencia del tamaño cristalino de  $\alpha\text{-KLaF}_4$  con el tiempo de tratamiento a 580 °C.

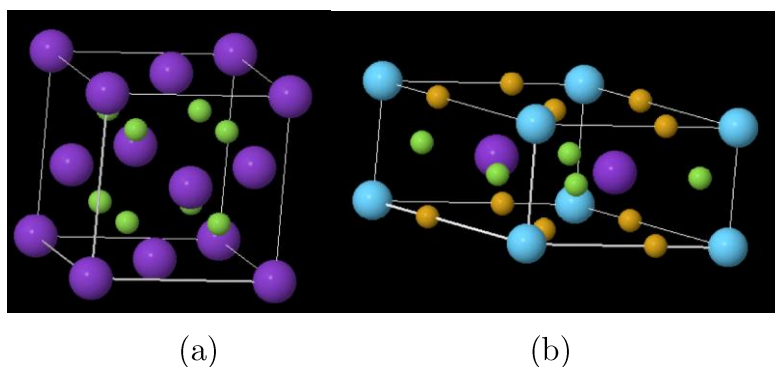


Figura 6.3.2: Estructuras de (a)  $\alpha\text{-KLaF}_4$  y (b)  $\beta\text{-KLaF}_4$ .

Tratamientos térmicos a temperaturas más altas, a 600 y 660 °C a 60 h, dan como resultado la cristalización de  $\beta\text{-KLaF}_4$  (JCPDS 075-1927) adicionalmente a la de  $\alpha\text{-KLaF}_4$  (Fig.6.3.3). El tamaño de cristal de  $\alpha\text{-KLaF}_4$  es de 11 nm a 600 °C y de 30 nm a 660 °C durante 60 h, en buen acuerdo con una difusión de flúor favorecida por el aumento de temperatura. A 600 °C durante

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

60 h es difícil calcular el tamaño de los cristales de  $\beta$ -  $\text{KLaF}_4$  ya que sus picos de difracción son muy anchos y poco intensos comparados con los de la fase cúbica  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$ , lo que da una idea de que a esta temperatura los cristales de  $\beta$ -  $\text{KLaF}_4$  son más pequeños y existen en menor cantidad que los cristales cúbicos de  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$ . Sin embargo, a 660 °C durante 60 h los picos de difracción correspondiente a la fase hexagonal  $\beta$ -  $\text{KLaF}_4$  se estrechan y aumentan en intensidad respecto a los de la fase cúbica. El tamaño de los cristales de  $\beta$ -  $\text{KLaF}_4$  en este tratamiento es de 45 nm, mayor que los de la fase cúbica (30 nm). Este resultado indica que la temperatura favorece la formación de la fase hexagonal frente a la fase cúbica.

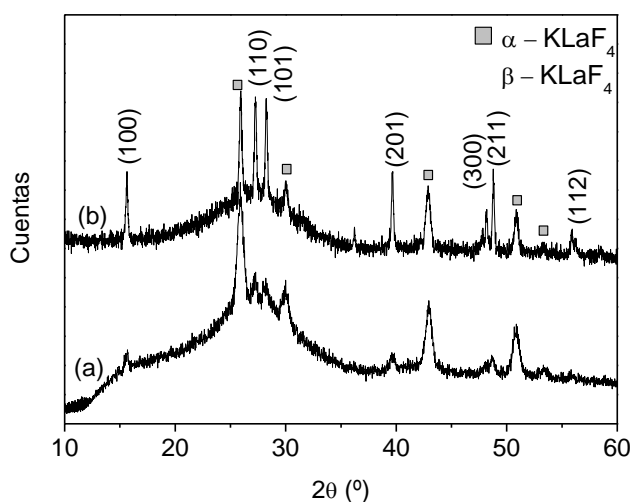


Figura 6.3.3: Difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos 70Si7LaK obtenidos a 600°C (a) y a 660 °C (b) durante 60 h.

#### 6.3.1.1. Refinamiento Rietveld

La fracción cristalina en peso de la fase  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$  en el vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 150 h ha sido determinada como en las composiciones anteriores por refinamiento Rietveld del correspondiente difractograma de rayos-X con 3 % en peso de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) como patrón interno. La Fig.6.3.4a muestra el difractograma obtenido experimentalmente junto con los diferencia entre éste y el refinado. La Tabla 6.3.1 recoge los parámetros estructurales y los

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

factores de fiabilidad obtenidos. Se ha calculado un 5,8 % en peso de la fase  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$  presente en este vitrocerámico.

De la misma manera, se ha refinado el difractograma del vitrocerámico obtenido a 600 °C durante 60 h, con 0,8 % peso de NaF como patrón interno, obteniéndose 5,8 % en peso de la fase  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$  (igual al anterior tratamiento) y 2,2 % peso de la fase  $\beta$ - $\text{KLaF}_4$  (Tabla 6.3.1).

Estos resultados, junto con los mostrados en la Fig.6.3.3, donde se compara igual tiempo y distinta temperatura de tratamiento sugieren que no existe una transformación de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , sino que la cristalización de ésta última es adicional, proviniendo del flúor que queda en la matriz vítrea tras la cristalización de la fase  $\alpha$ .

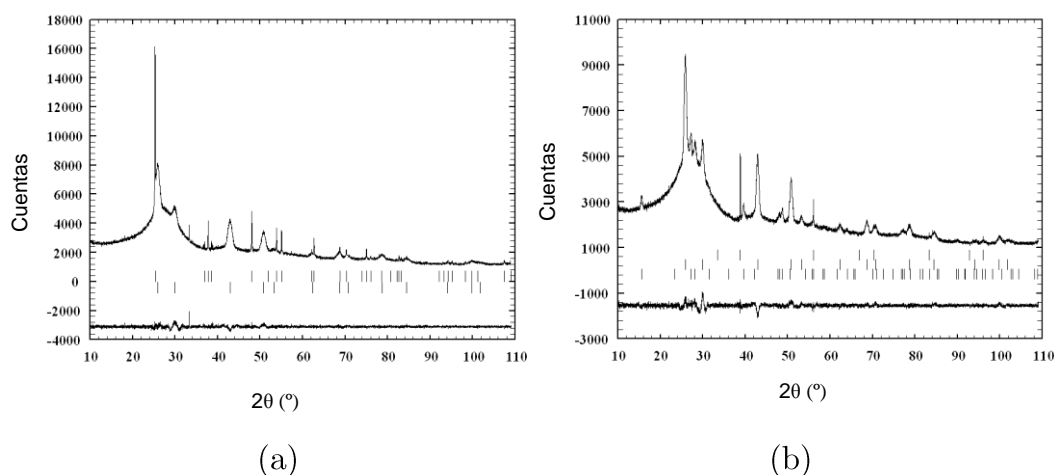


Fig.6.3.4: (a) Difractograma de rayos-X experimental del vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 150 h con 3 % peso  $\text{TiO}_2$  como patrón interno. La primera línea de marcas verticales indica los picos de difracción del  $\text{TiO}_2$ , la segunda línea indica los picos de difracción del  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$ . Abajo se representa la diferencia entre el difractograma experimental y el refinado. (b) Difractograma de RX experimental del vitrocerámico obtenido a 600 °C durante 60 h con 0,8% en peso de NaF como patrón interno. La primera línea de marcas verticales indica los picos de difracción del NaF, la segunda línea indica los picos de difracción del  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$ , y la tercera línea indica los picos de difracción del  $\beta$ - $\text{KLaF}_4$ . Abajo se representa la diferencia entre el difractograma experimental y el refinado.

Tabla 6.3.1: Parámetros de red y % en peso de las fases  $\alpha, \beta$  KLaF<sub>4</sub> obtenidas en los vitrocerámicos obtenidos a 580 °C durante 150 h, y a 600°C durante 60 h. Los parámetros de calidad del ajuste  $R_p$ ,  $R_w$  y  $\chi^2$  también se muestran.

580°C, 150 h					
$\alpha$ -KLaF <sub>4</sub> , Grupo espacial: F $\bar{m}\bar{3}m$ ; a = 5,9552(7)Å; $R_p = 2,11$ ; $R_{wp} = 2,93$ ; $\chi^2 = 1,95$					
Átomo	Sitio	x/a	y/b	c/z	Ocupación
K	4a	0	0	0	0,5
La	4a	0	0	0	0,5
F	8c	0,25	0,25	0,25	1
600°C, 60 h					
$\alpha$ -KLaF <sub>4</sub> , Grupo espacial: F $\bar{m}\bar{3}m$ ; a = 5,9551(4) Å;					
$\beta$ -KLaF <sub>4</sub> , Grupo espacial: P $\bar{6}2m$ ; a = 6,550(1) Å; c = 3,804(1);					
$R_p = 2,18$ ; $R_{wp} = 2,97$ ; $\chi^2 = 2,02$					
Átomo	Sitio	x/a	y/b	c/z	Ocupación
K	2d	0,3333	0,6667	0,5	0,75
La1	2d	0,3333	0,6667	0,5	0,25
La2	1a	0	0	0	1
F1	3f	0,64	0	0	1
F2	3g	0,22	0	0,5	1

### 6.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Fig. 6.3.5a muestra la micrografía TEM del vidrio 70Si7LaK. Según esta micrografía es un vidrio muy homogéneo y no se observan zonas de separación de fases, al igual que en el vidrio anterior 70Si7La.

Las Figs. 6.3.5b y c representan las micrografías de los vitrocerámicos obtenidos a 580 y 600 °C durante 60 h, respectivamente. A 580 °C se observan cristales en una distribución muy estrecha de tamaños, de aproximadamente 25 nm, tamaño ligeramente mayor que el calculado por DRX en la Fig.6.3.1b. Por otro lado, a 600 °C (Fig.6.3.4c) se observan cristales de dos tamaños diferentes, lo que soporta la existencia de cristales  $\alpha$ - y  $\beta$ - KLaF<sub>4</sub>, siendo estos últimos de menor tamaño, de acuerdo a los difractogramas de la Fig.6.3.3. Los cristales más grandes en la micrografía muestran un tamaño de aproximadamente 25 nm y los más pequeños de aproximadamente 10 nm. En general, los tamaños observados en las micrografías son más grandes que los calculados a partir de los

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

difractogramas de rayos-X, lo que puede ser debido a la formación de aglomerados de varios cristales. Al igual que en el vidrio anterior, 70Si7La, se prevé que tiene lugar un proceso de separación de fases durante el tratamiento térmico del vidrio base como etapa preliminar al proceso de cristalización.

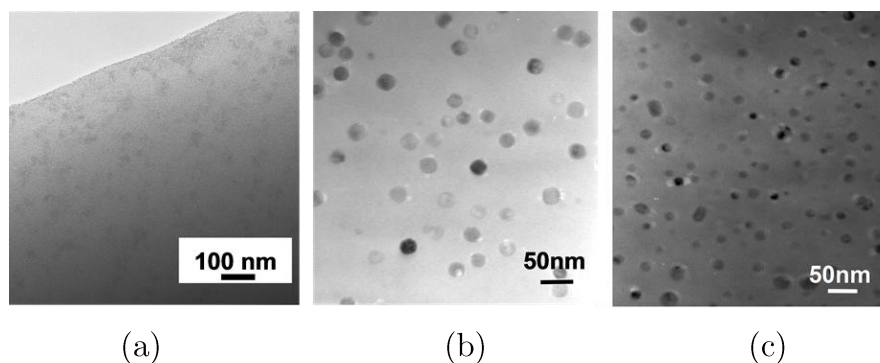


Figura 6.3.5: Micrografías TEM del vidrio 70Si7LaK (a) y sus vitrocerámicos obtenidos a 580 °C (b) y 600 °C (c) durante 60 h.

#### 6.3.3. Dilatometrías de los vitrocerámicos

La Fig. 6.3.6 representa la variación del  $T_g$  de los vitrocerámicos obtenidos a 580 °C durante 30, 70 y 340 h. El  $T_g$  del vidrio base también está incluido en la figura.

Se observa un incremento del valor de  $T_g$  de los vitrocerámicos respecto al del vidrio. Esto pone de manifiesto la disminución de la concentración de los iones fluoruro en la matriz vítrea, que han difundido para formar los cristales, quedando una red vítrea más polimerizada, de mayor temperatura de transición.

El  $T_g$  de los vitrocerámicos no cambia significativamente desde 30 hasta 340 h, manteniéndose alrededor que 578 °C, temperatura muy próxima a la del tratamiento térmico al que han sido obtenidos, 580 °C. Cuando la cristalización se lleva a cabo a temperaturas muy próximas al  $T_g$  la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino disminuyen, tal y como se ha observado en las distintas composiciones estudiadas hasta ahora en la presente tesis. Rüssel [3] también observa un efecto similar en vitrocerámicos de  $\text{CaF}_2$ , en los que el  $T_g$  de los vitrocerámicos aumenta con el tiempo de tratamiento, hasta alcanzar un valor muy similar a la temperatura a la que han sido obtenidos. Además, Rüssel tampoco observa un crecimiento cristalino con el tiempo de tratamiento. Estos resultados soportan un mecanismo de cristalización regido por la formación de



### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

una barrera alrededor de los cristales. A medida que avanza el tratamiento térmico, la nucleación tiene lugar en aquellas zonas en las que la composición química lleve asociado un  $T_g$  por debajo de la temperatura a la que está siendo obtenido el vitrocerámico, de manera que el proceso continúe hasta que la viscosidad de toda la matriz vítrea residual sea  $10^{13.5}$  dPa.s. A partir de ahí, la nucleación y el crecimiento quedan inhibidos.

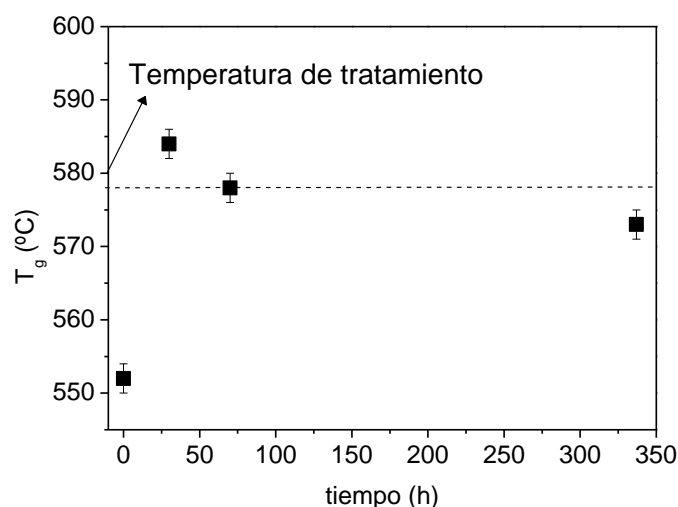


Figura 6.3.6: Valores de  $T_g$  del vidrio y vitrocerámicos 70Si7LaK en función del tiempo de tratamiento a 580 °C. La línea punteada indica el valor medio de los 3 vitrocerámicos.

#### 6.3.4. Medidas de Densidad

La Tabla 6.3.2 muestra los valores de densidad del vidrio y los vitrocerámicos obtenidos a 580 °C durante diferentes tiempos. La densidad de la fase  $\alpha$ -  $\text{KLaF}_4$  también se indica. Se observa una disminución de la densidad del vidrio a los vitrocerámicos y con el tiempo de tratamiento térmico. Esta disminución tiene dos contribuciones: (1) Cambios de composición al eliminar el flúor de la matriz vítrea de los vitrocerámicos y (2) la formación de tensiones, como en estos vitrocerámicos el  $T_g$  es muy similar a la temperatura a la que han sido obtenidos, 580 °C (Fig.6.3.6), las tensiones necesitan mucho tiempo para relajarse. La densidad aumenta con el grado de relajación, de ahí que un vidrio tensionado presente una densidad menor que el mismo vidrio recocido.

6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

Tabla 6.3.2: Densidad del vidrio 70Si7LaK y de los vitrocerámicos obtenidos a 580 °C a diferentes tiempos. La densidad de la fase KLaF<sub>4</sub> también se muestra por comparación.

Muestra	Densidad ± 0.001 (g/cc)
Vidrio	2,636
30 h	2,633
70 h	2,628
150 h	2,628
200 h	2,627
250 h	2,625
α- KLaF <sub>4</sub>	4,017

Este descenso de la densidad con la cristalización tiene un efecto muy visual en el trabajo de Ritter y col. [4], en el que se estudia un vidrio donde cristalizan nano-cristales de CaF<sub>2</sub>. La densidad disminuye de 2,6056 a 2,5920 g/cm<sup>3</sup>, provocando un cambio de volumen en el vitrocerámico, que hace que láminas de este material de 0,5 mm de espesor se doblen.

6.3.5. Caracterización térmica mediante DSC

La Fig.6.3.7a muestra las curvas DSC medidas a diferentes velocidades de calentamiento, desde 5 a 40 K/min.

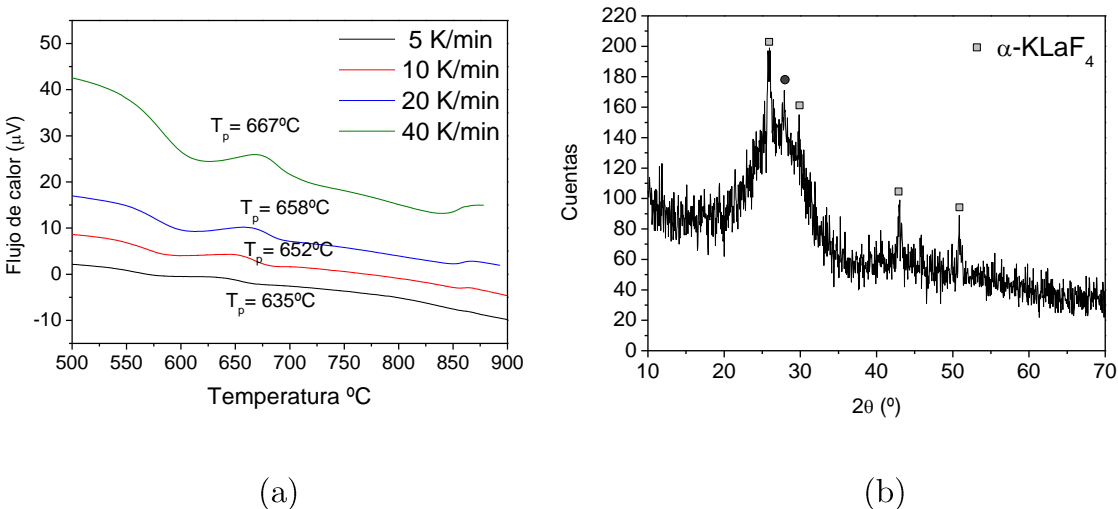


Figura 6.3.7: (a) Curvas DSC del vidrio 70Si7LaK recogidas de 5 a 40 °C/min. (b) Difractograma de Rayos-X del vidrio 70Si7LaK tratado a 652 °C durante 1 h. Se indica la cristalización de α-KLaF<sub>4</sub> (■) y una posible contribución de β-KLaF<sub>4</sub> (●).

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

La Tabla 6.3.3 recoge los  $T_g$  y las temperaturas correspondientes a los picos de cristalización en función de la velocidad de calentamiento. El  $T_g$  extraído de la curva a 10 °C/min es similar al obtenido por dilatometría, 530 frente a 552 °C, respectivamente. La curva de DSC a 10 K/min presenta un pico de cristalización a 652 °C. El tratamiento térmico del vidrio a esta temperatura durante 1 h revela la cristalización de  $\alpha$ -KLaF<sub>4</sub> (Fig.6.3.7b), en buen acuerdo con los resultados anteriores de DRX, aunque por la intensidad de los picos de difracción de esta figura está muy poco cristalizado. Además se observa un pico de difracción a  $\approx 28^\circ$  ( $2\theta$ ) que puede ser una contribución de la fase  $\beta$ -KLaF<sub>4</sub>.

Tabla 6.3.3: Valores de  $T_g$  y  $T_c$  obtenidos a partir de las curvas de DSC a diferentes velocidades de calentamiento de la Fig.6.3.7.

Q (K/ min)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)
5	521	635
10	530	652
20	536	658
40	544	667

El parámetro de Avrami  $n$  en el vidrio 70Si7LaK ha sido calculado al representar  $\ln[-\ln(1-x)]$  frente  $\ln Q$  a partir de las regresiones lineales de la Fig. 6.3.8, desde 640 a 670 °C y sus valores se representan en la Tabla 6.3.4. En este vidrio el valor medio de  $n$  se aproxima a 1.

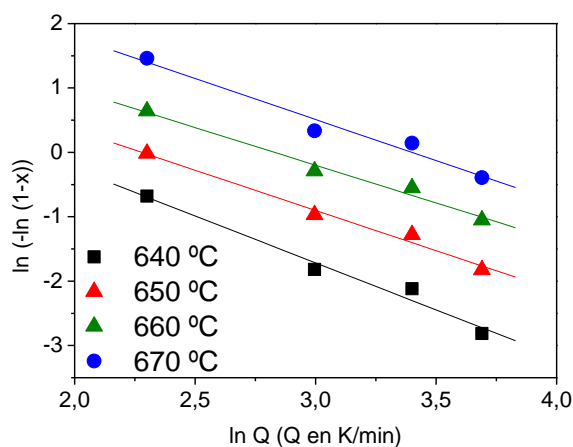


Figura 6.3.8: Representación de Ozawa a partir de los datos de DSC del vidrio 70Si7LaK de 640 a 670 °C para la determinación del parámetro de Avrami  $n$ .

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

Tabla 6.3.4: Parámetros de Avrami calculados a partir de la Fig. 6.3.8.

T (°C)	640	650	660	670
<i>n</i>	1.46	1.25	1.17	1.27

Para el cálculo de la energía de activación se siguió el mismo procedimiento que en los vidrios anteriores, a partir de las Ecs. 4.7-4.11, que se muestra en la Fig.6.3.9. Los valores se muestran en la Tabla 6.3.5. El valor medio de energía de activación es de 449 kJ/mol, ligeramente superior a la que se observaba para el vidrio anterior 55Si10La, 338 kJ/mol. El parámetro *m* es 0,98, por lo que se aproxima a 1. Este comportamiento es el mismo que en el caso del vidrio 55Si10La, en el que *m* = *n* = 1, y corresponde a un mecanismo de cristalización en volumen a partir de un número constante de núcleos con el crecimiento cristalino controlado por difusión. A pesar de que a través de TEM no se ha podido identificar separación de fases en el vidrio precursor, como se verá más adelante, la presencia de enlaces de flúor en el vidrio, asociados a la formación de núcleos de pre-cristalización durante el tratamiento térmico, se hace evidente en los espectros de Resonancia Magnética nuclear de <sup>19</sup>F.

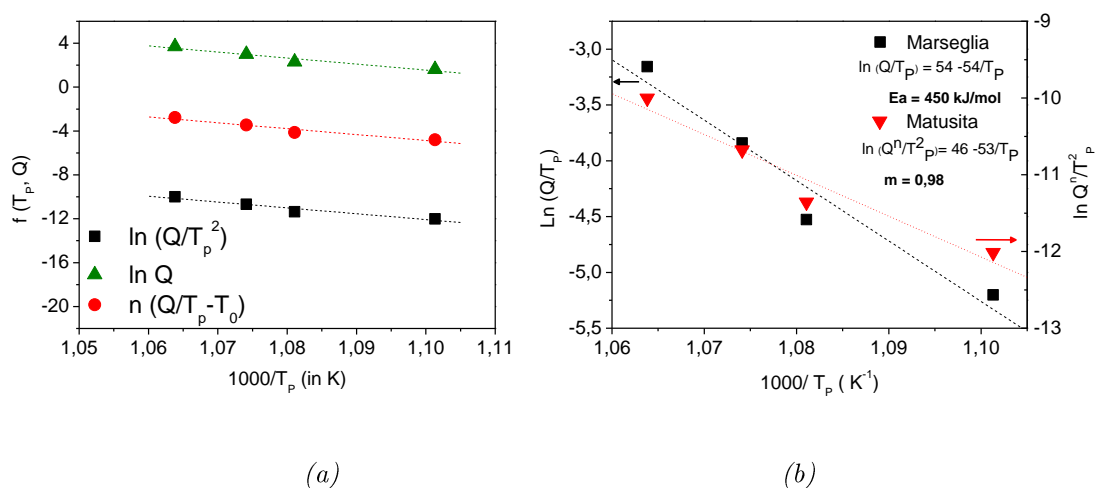


Figura 6.3.9: (a) Representaciones de ■ Kissinger, ▲ Takhor y ● Augis-Bennett construidos a partir de los datos de DSC del vidrio 70Si7LaK. (b) Representaciones de Marseglia y Matusita.

Tabla 6.3.5: Energías de activación para el vidrio 70Si7LaK

Energía de Activación (kJ/mol)			
Ln Q Takhor	Ln (Q/ T <sub>p</sub> <sup>2</sup> ) Kissinger	Ln (Q/(T <sub>p</sub> -T <sub>0</sub> )) Augis-Bennett	Ln (Q/T <sub>p</sub> ) Marseglia
458 ± 9	442 ± 9	446 ± 9	450 ± 9

### 6.3.6. Caracterización estructural por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La estructura de los vidrios precursores se ha caracterizado por RMN de los núcleos que más cambian su entorno en la cristalización, el <sup>27</sup>Al y el <sup>19</sup>F.

#### 6.3.6.1. RMN de <sup>27</sup>Al

La Fig.6.3.10 muestra los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al del vidrio 70Si7LaK y de sus vitrocerámicos obtenidos a 580 °C desde 24 a 150 h y a 600 °C durante 60 h.

Se observa una banda principal desde 70 hasta 6 ppm, con máximo en 53 ppm, ligeramente desplazado respecto a los vidrios anteriores, en los que esta banda aparece a aproximadamente 60 ppm. Esta banda indica que la coordinación predominante es de Al(IV) en todos los casos. La forma asimétrica de esta banda induce a pensar en una pequeña contribución de Al (V) que aparecería a 30 ppm. No se observan la banda correspondiente Al (VI) a 0 ppm, por lo que su contribución es muy pequeña.

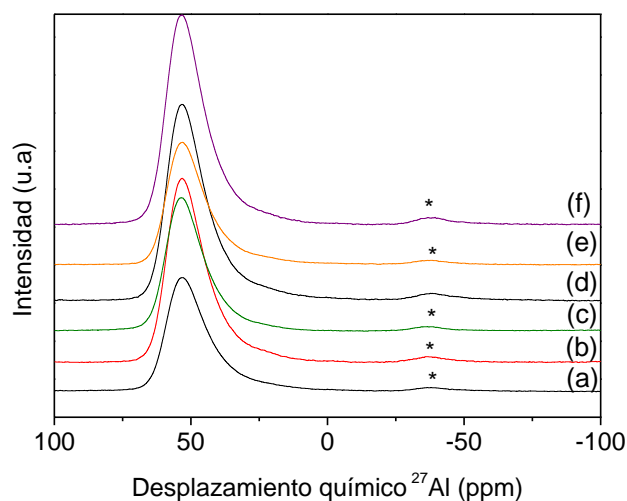


Figura 6.3.10: RMN de  $^{27}\text{Al}$  del vidrio 70Si7LaK (a) y sus vitrocerámicos obtenidos a 580 °C durante 24 (b), 60 (c), 72 (d) y 150 h (e) y a 660 °C durante 60 h (f). Las bandas de rotación se marcan con \*.

#### 6.3.6.2. RMN de $^{19}\text{F}$

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio 70Si7LaK y de sus vitrocerámicos obtenidos a 580 °C desde 60 a 150 h se representa en la Fig.6.3.11.

El espectro del vidrio presenta una banda muy amplia centrada a -23 ppm, que corresponde a enlaces F-La(3+1) en la referencia cristalina de  $\text{LaF}_3$  [5], es decir, corresponde a una distribución ancha de entornos de flúor en el vidrio, como se observaba en los vidrios anteriores. Este ordenamiento de entornos de flúor en el vidrio soporta la formación de una separación de fases con el tratamiento térmico, como etapa previa a la cristalización, como se veía en el vidrio anterior 70Si7La. Aparece otra banda a 65 ppm, que por su posición coincide con una banda de rotación de la anterior, aunque también podría atribuirse a una señal de flúor. No hay datos en la bibliografía de RMN  $^{19}\text{F}$  de la fase cristalina  $\text{KLaF}_4$  cúbico para confirmar esta última correspondencia, de ahí la dificultad de interpretar estos espectros. Se observa además, una banda de resonancia a -175 ppm, correspondiente a entornos Al-F-Al, y otra banda a -139 ppm, atribuible a enlaces Si-F-K, en las estructuras cristalinas de  $\text{AlF}_3$  y  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , respectivamente [5].

Los vitrocerámicos muestran unas bandas que corresponden a los mismos núcleos de flúor que se veían en el vidrio, y que dan lugar a los cristales. La

banda a -23 ppm se estrecha ligeramente en los vitrocerámicos, respecto a la del vidrio, lo que indica un entorno cristalino de los enlaces La-F. No obstante, este efecto en los vitrocerámicos es mucho menos acusado que lo observado en los vitrocerámicos anteriores 55Si10La y 70Si7La (Figs. 6.1.15 y 6.2.12). La diferencia con estos vitrocerámicos es que la fase que cristaliza,  $\alpha$ -  $\text{KLaF}_4$ , presenta una estructura cúbica tipo fluorita donde los cationes  $\text{K}^+$  y  $\text{La}^{3+}$  ocupan posiciones al azar [1] y todos los aniones fluoruro son equivalentes, por lo que dan una sola señal en RMN de  $^{19}\text{F}$ .

La intensidad de las bandas a -175 ppm y -139 ppm disminuye al pasar del vidrio a los vitrocerámicos, lo que indica que la cantidad de núcleos de flúor en enlaces Al-F-Al y Si-F-K es menor en los vitrocerámicos que en el vidrio. Esto está relacionado con un proceso de difusión de flúor desde estos entornos a los de La-F, para formar el cristal.

No se observan diferencias en los espectros de los vitrocerámicos en función del tiempo de tratamiento desde 60 a 150 h, lo que está de acuerdo con una velocidad de crecimiento cristalino muy lenta en este intervalo de tiempo. Esto soporta la estabilización del tamaño cristalino que se mostraba en la Fig.6.3.1b.

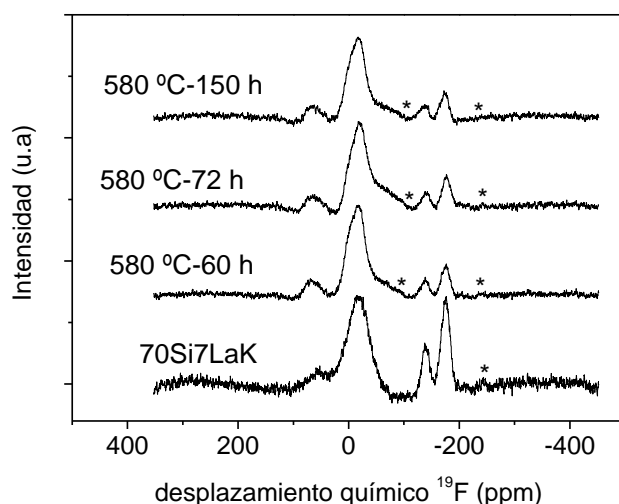


Figura 6.3.11: (a) RMN de  $^{19}\text{F}$  del vidrio 70Si7LaK y sus vitrocerámicos obtenidos a 580 °C durante 60 h, 72 h y 150 h. Las bandas de rotación se muestran con \*.

### 6.3.7. Efecto de la adición de dopantes en la cristalización de KLaF<sub>4</sub> en el vidrio 70Si7LaK-Tm/Yb

El vidrio 70Si7LaK ha sido co-dopado con 0,2% mol Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /0,5 % mol YbF<sub>3</sub>. Primeramente, se ha llevado a cabo su caracterización por DRX y DSC para estudiar si la adición de estos dopantes afecta al proceso de cristalización, y se ha continuado con la caracterización óptica.

Para este vidrio se ha desarrollado la misma cinética de cristalización a 580 °C desde 3 a 150 h, y todos los vitrocerámicos obtenidos son transparentes.

#### 6.3.7.1. Difracción de rayos-X

La Fig. 6.3.12a muestra los difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos obtenidos en tratamientos térmicos a 580 °C desde 3 h hasta 150 h. Los picos de difracción aparecen desde las 3 h de tratamiento, similar a los vitrocerámicos no dopados, y son consistentes con la cristalización de la fase cúbica  $\alpha$ -KLaF<sub>4</sub>, por lo que la adición de estos co-dopantes no tiene influencia en la fase cristalina. La Fig. 6.3.12b muestra los tamaños de cristal en esta cinética comparándolos con los tamaños calculados en los vitrocerámicos no dopados. El tamaño de los vitrocerámicos 70Si7LaK-Tm/Yb son ligeramente inferiores a los de los no dopados, y crecen de 4 a 6 nm en 150 h de tratamiento, por lo que la adición de dopantes mantiene la velocidad de crecimiento cristalino lenta que se observaba en la composición sin dopar.

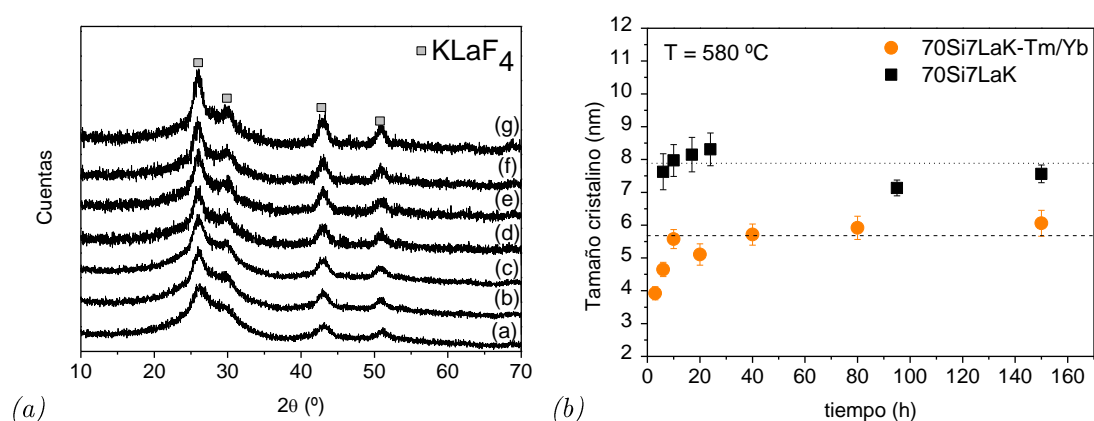


Figura 6.3.12: (a) Difractogramas de rayos-X- de los vitrocerámicos 70Si7LaK-Tm/Yb obtenidos a 580 °C durante (a) 3 h, (b) 6 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 40 h, (f) 80 h y (g) 150 h. (b) Dependencia de tamaño cristalino con el tiempo de tratamiento a 580 °C de los vitrocerámicos 70Si7LaK-Tm/Yb y 70Si7LaK.



### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

#### 6.3.7.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Fig. 6.3.13a muestra las curvas DSC del vidrio 70Si7LaK-Tm/Yb a diferentes velocidades de calentamiento.

Se observa un único pico de cristalización en el rango de 600-750 °C. El pico de cristalización está a 670 °C a 20 °C/min. El tratamiento del vidrio a esta temperatura durante 1 h da lugar a la cristalización de  $\alpha$ -KLaF<sub>4</sub>, como muestra la Fig.6.3.12b. La Tabla 6.3.6 recoge los valores de  $T_c$ , en función de la velocidad de calentamiento, los cuales son mayores que los correspondientes al vidrio no dopado, lo que indica una menor tendencia a cristalizar con la adición de los co-dopantes.

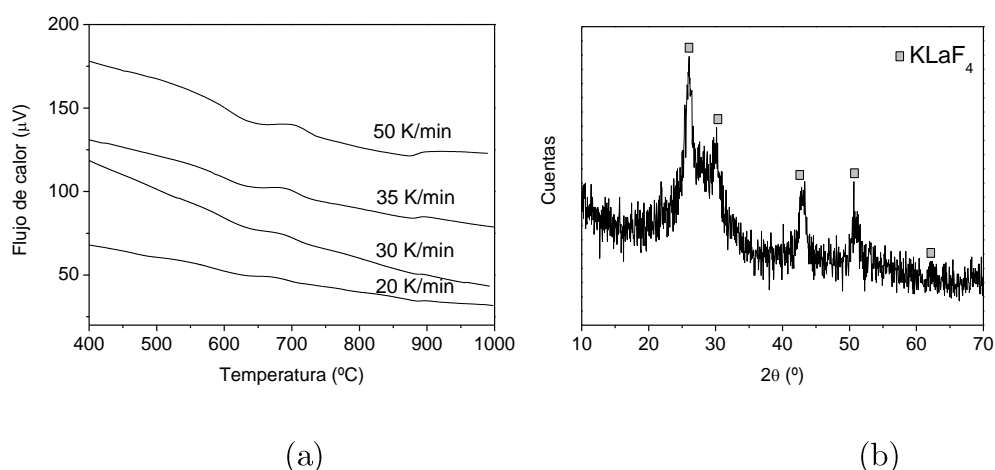


Figura 6.3.13: (a) Curvas DSC del vidrio 70Si7LaK-Tm/Yb recogidas de 20 a 50 °C/min. (b) Difractograma de rayos-X del vidrio 70Si7LaK-Tm/Yb tratado a 670 °C durante 1 h.

Tabla 6.3.6: Valores de  $T_c$  de los vidrios 70Si7LaK-Tm/Yb y 70Si7LaK a diferentes velocidades de calentamiento.

	70Si7LaK	70Si7LaK-Tm/Yb
Q (K/min)	$T_c$ (°C)	$T_c$ (°C)
5	635	-
10	652	-
20	658	670
30	-	685
35	-	689
40	667	-
50		720

### 6.3.8. Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb

Para la caracterización óptica se ha elegido el vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 150 h, y se van a comparar sus características con las del vidrio precursor.

#### 6.3.8.1. Espectroscopía de absorción

La Fig. 6.3.14 muestra los espectros de absorción del vidrio 70Si7LaK-Tm/Yb y del vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 150 h.

Se observan las bandas de absorción del Tm<sup>3+</sup> a 378, 463 y 475, 683, 791 nm, 1210 y 1700 nm, correspondientes a las transiciones desde el nivel <sup>3</sup>H<sub>6</sub> hasta los niveles <sup>1</sup>D<sub>2</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub> y <sup>3</sup>F<sub>4</sub> respectivamente, y una banda ancha desde 900 a 974 nm del Yb<sup>3+</sup> correspondientes a la excitación desde el nivel fundamental multiplete <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (n) (n= 1,2,3,4) hasta el estado excitado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> (m) (m= 1,2,3). La posición de estas bandas está ligeramente desplazada respecto a las posiciones que presenta el vidrio anterior 70Si7La-Tm/Yb en la Fig. 6.2.29, indicando la influencia de la composición de la matriz y la simetría donde se encuentran los iones Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. El borde de absorción se sitúa a unos 300 nm en ambos materiales y no se observan diferencias entre las bandas del vidrio y vitrocerámico. La transmitancia de estos materiales a 600 nm es de 78 % y 68 % en el vidrio y vitrocerámico, respectivamente.

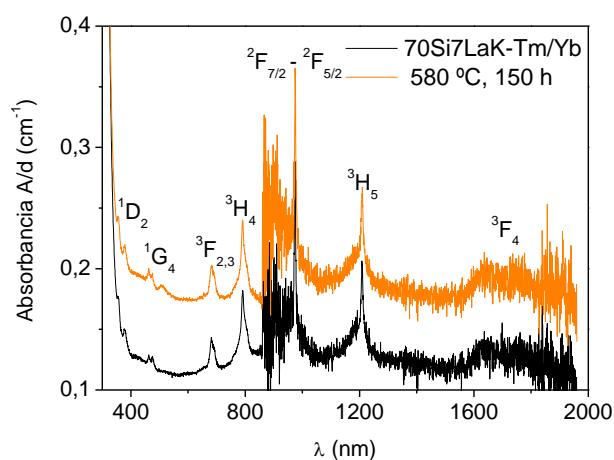


Figura 6.3.14: Espectros de absorción del vidrio 70Si7LaK-Tm/Yb y su vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 150 h.

## 6.3.8.2. Espectroscopía de emisión

## 6.3.8.2.1. Procesos de emisión lineales a partir de la excitación a 488 nm

La Fig.6.3.15 muestra el espectro de emisión del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb a partir de la excitación a 488 nm. Como ya se mostró en las composiciones anteriores 55Si10La-1Tm y 70Si7La-07Tm, las bandas de emisión corresponden a la des-excitación del nivel  $^1D_2$  (Fig.6.1.33a).

Las bandas de emisión aparecen centradas en ambos materiales a 791 ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ), 670 ( $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ ), 652 ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) y 607 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ). Un barrido más lento hace visible en el vitrocerámico una banda muy resuelta a 727 nm que el vidrio no presenta, correspondiente a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ . En esta composición las diferencias entre vidrio y vitrocerámico son más sutiles que en las dos composiciones anteriores y existen muy pocas evidencias de que parte de los iones Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> estén localizados en la fase cristalina de  $\alpha$ -KLaF<sub>4</sub>.

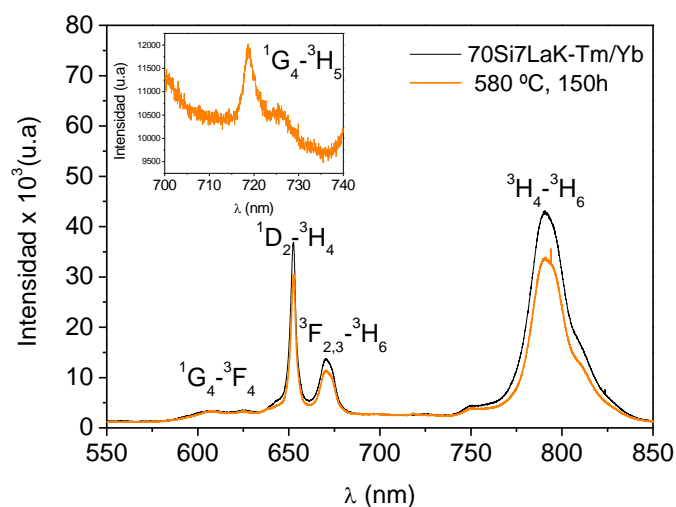


Figura 6.3.15: Espectro de emisión para 488 nm de excitación.

## 6.3.8.2.2. Emisión up-conversion a partir de la excitación a 980 nm

Los iones Tm<sup>3+</sup> se pueden excitar en los materiales co-dopados con Tm/Yb a 790 nm, como se mostró en la composición anterior 70Si7La-Tm/Yb en la Fig.6.2.28, pero también los iones Yb<sup>3+</sup> pueden ser excitados a aproximadamente 980 nm. Para esta composición se ha elegido esta segunda excitación.

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

Bajo la excitación a 980 nm tanto el vidrio como el vitrocerámico presentan a simple vista un color azul, indicativo de que se está produciendo la emisión up-conversion en ese color con mucha eficiencia. La Fig.6.3.16 muestra el espectro de up-conversion obtenido en el vidrio y vitrocerámico. Se observa una banda a 482 nm correspondiente a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  y otra 6 veces menos intensa a 653 y 672 nm que corresponde a la transición  $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ . La naturaleza de esta banda en el rojo con más de un pico se debe al desdoblamiento del campo cristalino [6]. Vidrio y vitrocerámico presentan espectros de up-conversion muy similares, prácticamente coincidentes, lo que indica que la localización de los iones dopantes Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> en la fase cristalina es mínima, como ya se adelantaba a la vista de los espectros de emisión de la Fig.6.3.15.

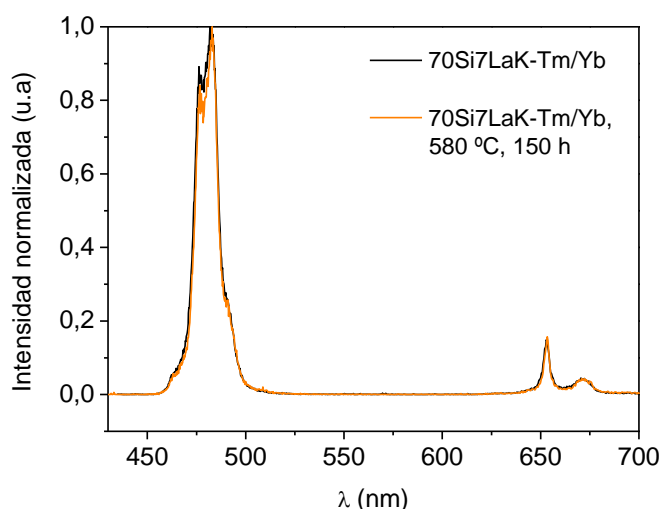


Figura 6.3.16: Espectro de emisión up-conversion del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb a partir de la excitación a 980 nm.

En la bibliografía se encuentran dos posibles mecanismos para esta emisión up-conversion:

*Mecanismo 1* (Fig.6.3.17a): a 980 nm de excitación, 3 iones Yb<sup>3+</sup> se excitan desde su nivel fundamental  $^3F_{7/2}$  a su nivel excitado  $^3F_{5/2}$ . La energía de uno de ellos se transfiere a un ión Tm<sup>3+</sup> en su estado fundamental  $^3H_6$ , que se excita hasta el nivel  $^3H_5$ . Desde este nivel decae no radiativamente hasta el nivel  $^3F_4$  (proceso *a* en la figura). A este nivel se transfiere la energía de un segundo ión

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

Yb<sup>3+</sup> en su estado excitado (proceso *b*), alcanzándose el nivel <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>, que decae no radiativamente hasta el nivel <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Finalmente, desde este nivel se puebla el nivel emisor <sup>1</sup>G<sub>4</sub> con la energía que transfiere el tercer ión Yb<sup>3+</sup> en su estado excitado (proceso *c*), que da lugar a la emisión a 480 nm. Este mecanismo también explica las emisiones a 653 y 672 nm, como se indica en la figura.

*Mecanismo 2* (Fig.6.3.17b): en el mecanismo propuesto por Ovsyankin y Feofilov [7] se absorben 2 fotones de 980 nm en lugar de 3. Dos iones Yb<sup>3+</sup> absorben un fotón, excitándose hasta su nivel superior. Entonces tiene lugar un proceso de transferencia de energía llamado *cooperative sensitization* en el que la energía de los dos iones Yb<sup>3+</sup> excitados se transfiere a un ión Tm<sup>3+</sup> poblando el nivel emisor <sup>1</sup>G<sub>4</sub> (proceso *a*), emitiendo después a 480 nm hasta su estado fundamental.

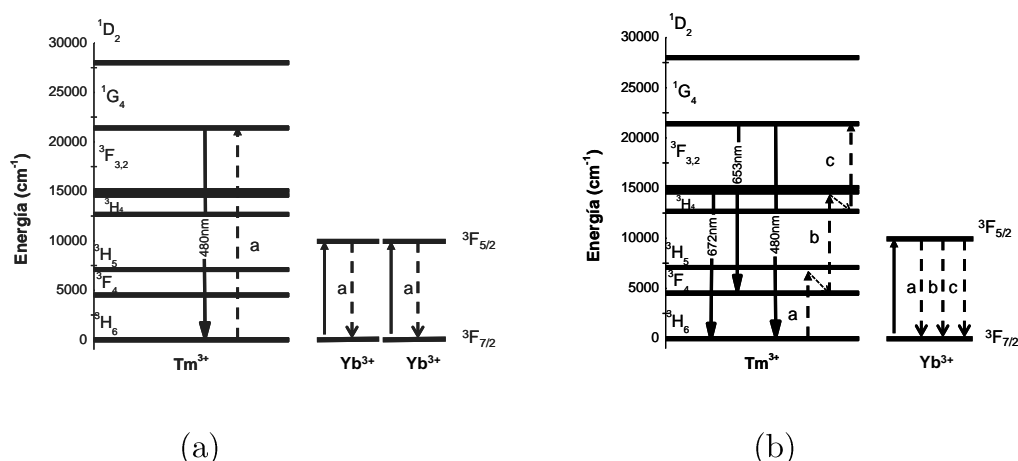


Figura 6.3.17: Mecanismos de up-conversion para muestras co-dopadas Tm/Yb a partir de la excitación a 980 nm en el que se absorben 3 fotones (a) y el mecanismo propuesto por Ovsyankin y Feofilov y en el que se absorben 2 fotones (b).

Para discernir entre estos dos mecanismos se han llevado a cabo medidas de intensidad de las dos emisiones, en el azul (482 nm) y en el rojo (653 nm) en función de la potencia, y se representan en la Figs.6.3.18 y 6.3.19

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

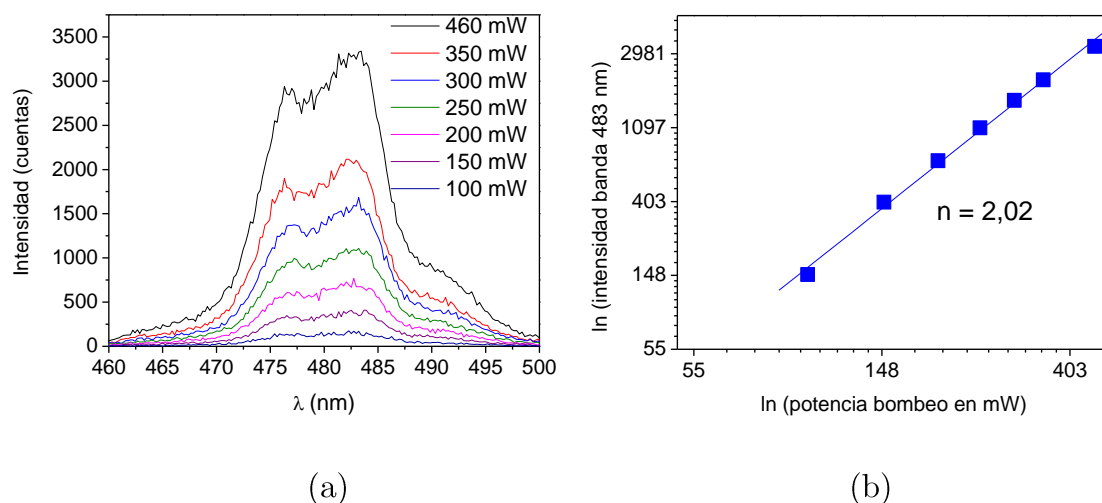


Figura 6.3.18: (a) Espectro de emisión up-conversion en el azul del vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb a partir de la excitación a 980 nm a diferentes potencias de bombeo. (b) Dependencia de la intensidad de la banda a 480 nm del espectro de up-conversion con la potencia de bombeo en escala doble logarítmica.

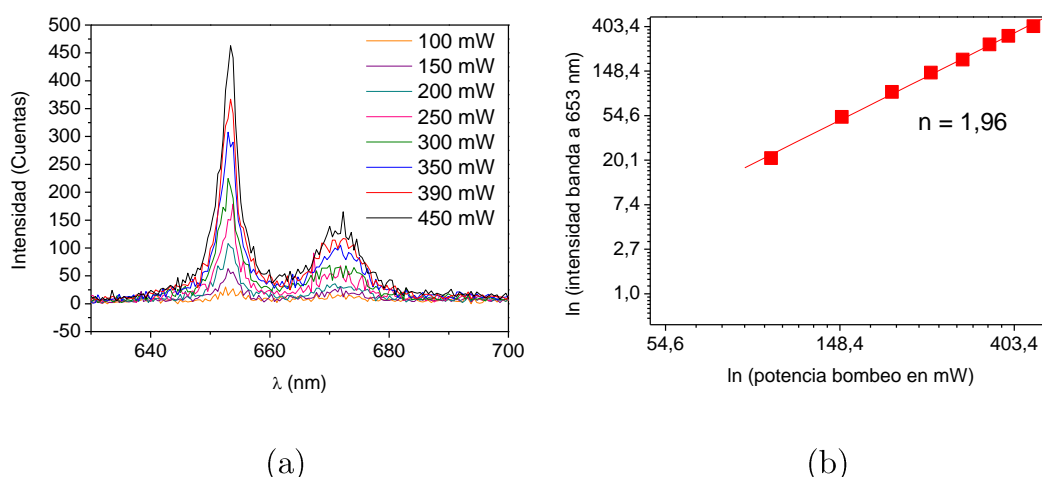


Figura 6.3.19: (a) Espectro de emisión up-conversion en el rojo del vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb a partir de la excitación a 980 nm a diferentes potencias de bombeo. (b) Dependencia de la intensidad de la banda a 653 nm del espectro de up-conversion con la potencia de bombeo en escala doble logarítmica.

La pendiente de la línea que ajusta los datos experimentales de la Fig.6.3.18 indica que son 2 los fotones absorbidos los que dan lugar a la emisión en el azul. De la misma manera, también se absorben 2 fotones para dar lugar la emisión en el rojo (Fig.6.3.19). Por tanto, el mecanismo que tiene lugar mayoritariamente es el propuesto por Ovsyankin y Feofilov en la Fig.6.3.17b. Si bien, hay una contribución del mecanismo en el que se absorben 3 fotones (Fig.6.3.17a), aunque con mucha menos probabilidad debido a que la intensidad

de las bandas en el rango del color rojo son 6 veces menos intensas que la banda en el color azul

### 6.3.8.2.3. Emisión en el infrarrojo a partir de la excitación a 476 nm

Para confirmar la transferencia de energía entre el ión Yb<sup>3+</sup> y el Tm<sup>3+</sup>, se han recogido espectros de emisión a 476 nm de excitación. De esta manera, el nivel <sup>1</sup>G<sub>4</sub> del Tm<sup>3+</sup> queda poblado y se puede observar si hay evidencias de una transferencia de energía del Tm<sup>3+</sup> al Yb<sup>3+</sup>, es decir en el sentido contrario (*back energy transfer*).

La Fig.6.3.20 muestra los espectros del vidrio y vitrocerámico en la región del infrarrojo. Se observa una banda ancha que va desde los 950 hasta los 1080 nm, y que corresponde a las transiciones del ión Yb<sup>3+</sup> desde el nivel excitado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> hasta el nivel fundamental <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> (n), con n = 1, 2, 3 y 4. Por lo tanto, se confirma la existencia de procesos de transferencia de energía entre ambos iones, de acuerdo a los mecanismos de la Fig. 6.3.17.

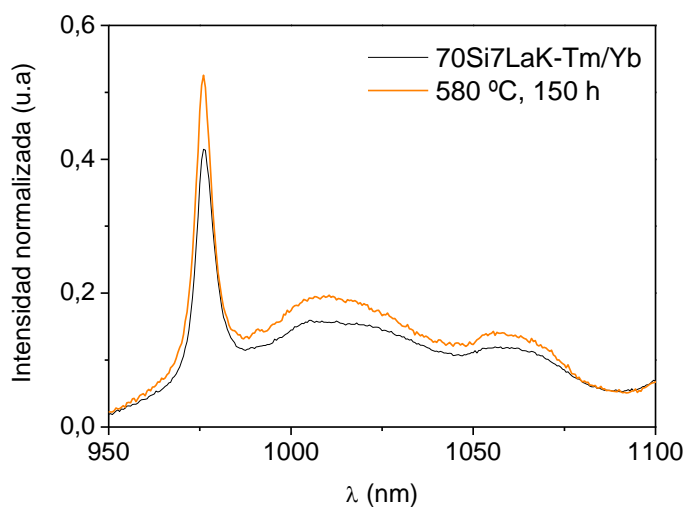


Figura 6.3.20: Espectro de emisión en el infrarrojo del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb a partir de la excitación a 476 nm.

Durante la medida de los espectros anteriores a 476 nm de excitación se observa a simple vista un color rojo en las muestras. Esto indica que se pueden estar dando las emisiones en el rojo, correspondientes a las transiciones <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> y <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, respectivamente, que se muestran en la Fig.6.3.17a. La Fig.6.3.21a

muestra el espectro recogido a 476 nm de excitación. Efectivamente aparece una banda en ambos materiales a 653 nm y a 672 nm.

Los espectros del vidrio y el vitrocerámico siguen siendo muy similares, aunque las bandas del vitrocerámico son algo más estrechas que las del vidrio.

Se ha medido el tiempo de vida del nivel  $^1G_4$  a 653 nm en ambos materiales (Fig.6.3.22b), dando como resultado 607  $\mu\text{s}$  en el vitrocerámico y 566  $\mu\text{s}$  en el vidrio. Este ligero aumento de vida del estado emisor puede sugerir que al encontrarse parte de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  en entornos cristalinos se minimizan los procesos de decaimiento no radiativos, alargando la emisión.

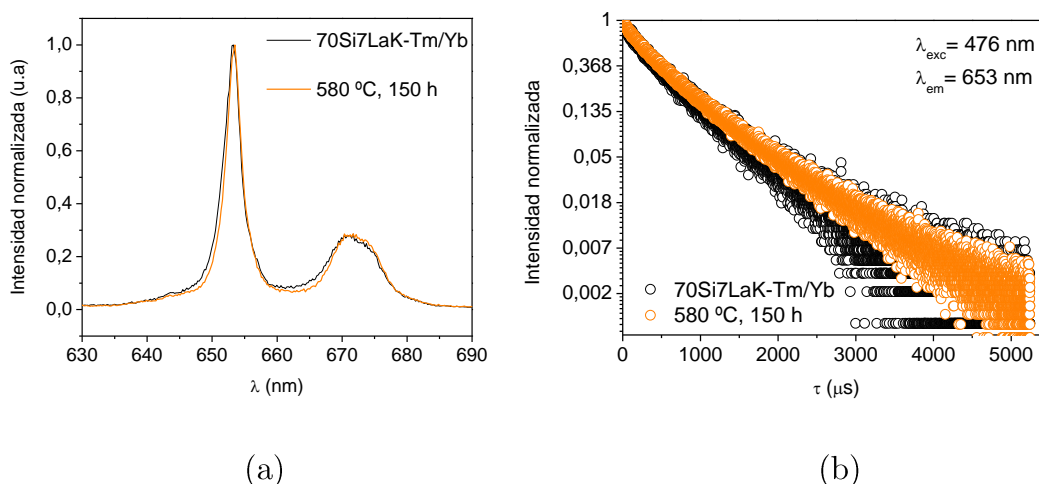


Figura 6.3.21: (a) Espectro de emisión en el rojo del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb a partir de la excitación a 476 nm. (b) Curvas de decaimiento de la emisión a 653 nm (nivel  $^1G_4$ ) del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Tm/Yb.

### 6.3.9. Caracterización óptica del vidrio y vitrocerámico 70Si7LaK-Eu/Yb

El vidrio 70Si7LaK ha sido co-dopado con 0,25% mol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  /0,25 % mol  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , ya que estos dos iones pueden generar la emisión en el verde y el naranja a partir de la excitación a 980 nm mediante un nuevo mecanismo de up-conversion.

Con el objetivo de que el vitrocerámico obtenido presentara los dos polimorfos  $\alpha$ - y  $\beta$ -  $\text{KLaF}_4$ , se trató térmicamente el vidrio 70Si7LaK-Eu/Yb a 660 °C durante 70 h, ya que a esta temperatura el vidrio sin dopar 70Si7LaK presenta estas dos fases (Fig.6.3.3). Sin embargo, este tratamiento sólo conduce



### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de $\text{KLaF}_4$

a la cristalización de la fase cúbica  $\alpha$ -  $\text{KLaF}_4$ , como muestra el difractograma de este vitrocerámico en la Fig.6.3.22.

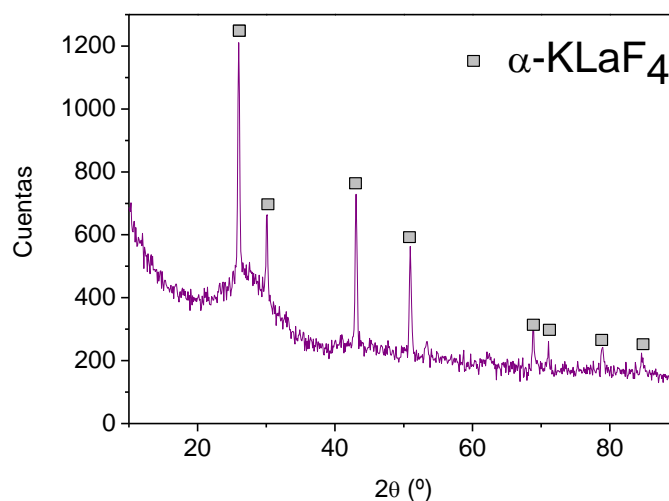


Figura 6.3.22: Difractograma de rayos-X del vitrocerámico 70Si7LaK-Eu/Yb obtenido a 660 °C durante 70 h.

Esto indica que la adición de estos iones lantánidos podría inhibir la cristalización de la fase hexagonal  $\beta$ -  $\text{KLaF}_4$ .

La caracterización óptica se ha desarrollado sobre el vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 150 h, que presenta cristales de  $\alpha$ - $\text{KLaF}_4$ .

#### 6.3.9.1. Espectroscopía de absorción

La Fig.6.3.23 muestra los espectros de absorción del vidrio y el vitrocerámico 70Si7LaK-Eu/Yb. A 600 nm el vidrio tiene un 92 % de transmitancia y el vitrocerámico 91 %. Ambos materiales presentan las mismas bandas de absorción centradas a 361, 380, 393, 415, 464 y 533 nm, que corresponden a las transiciones de del ión  $\text{Eu}^{3+}$  desde el nivel fundamental  $^7\text{F}_0$  hasta los niveles excitados  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{G}_2$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_3$ ,  $^5\text{D}_2$  y  $^5\text{D}_1$  respectivamente, de acuerdo al diagrama de niveles de energía de la Fig.6.1.40b. También se observa la banda ancha con máximos a 910 nm y 973 nm, correspondientes a las transiciones del  $\text{Yb}^{3+}$  desde el nivel fundamental multiplete  $^2\text{F}_{7/2}(\text{n})$  ( $\text{n}= 1, 2, 3, 4$ ) hasta los estados excitados  $^2\text{F}_{5/2}(\text{m})$  ( $\text{m}= 1,2,3$ ).

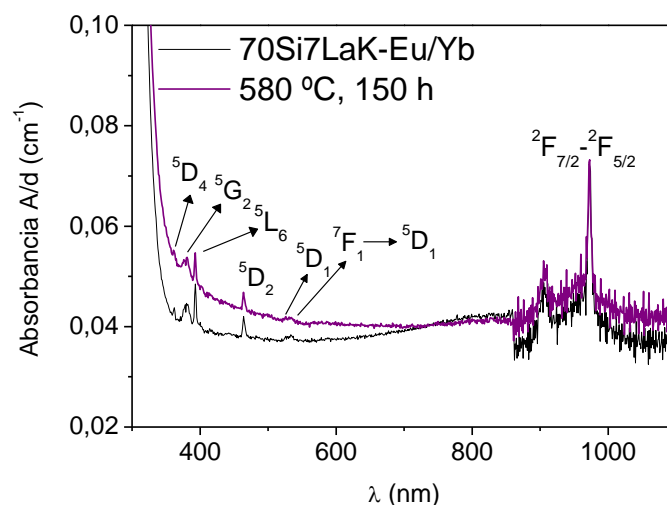


Figura 6.3.23: Espectros de absorción del vidrio 70Si7LaK-Eu/Yb y su vitrocerámico obtenido a 660 °C durante 70 h.

#### 6.3.9.2. Espectroscopía de emisión: Emisión up-conversion a partir de la excitación a 980 nm

A partir de la excitación a 980 nm en el vitrocerámico, se ha obtenido emisión up-conversion en el intervalo del color azul-verde y amarillo-naranja, como muestra el espectro de la Fig. 6.3.24, en el que aparecen bandas a 500, 590 y 610 nm. Dichas bandas de emisión tienen baja intensidad (por debajo de 100 cuentas, aproximadamente dos órdenes de magnitud menos intensa en comparación con espectros anteriores), de ahí la dificultad para obtener este espectro. Ninguno de estos colores se ven a simple vista.

El mecanismo de up-conversion que tiene lugar se representa en la Fig.6.3.25a, en el cual dos iones  $\text{Yb}^{3+}$  absorben dos fotones de 980 nm y transfieren la energía de sus estados excitados  $^2\text{F}_{5/2}$  al nivel  $^5\text{D}_1$  del  $\text{Eu}^{3+}$ . La desexcitación de este nivel hasta el nivel  $^7\text{F}_0$  genera la emisión a 500 nm. Por otro lado, el nivel  $^5\text{D}_1$  puede relajarse no radiativamente hasta el nivel inferior  $^5\text{D}_0$  que al desexcitarse hasta los niveles  $^7\text{F}_n$  ( $n=1,2,3,4$ ) produce las emisiones a 590 y 610 nm. Maciel y col. [8] obtienen emisión a 480 nm en lugar de la emisión a 500 nm observada en este vitrocerámico en un vidrio de sílice preparado por sol-gel. El mecanismo que produce esta emisión tiene lugar a partir de que los dos iones  $\text{Yb}^{3+}$  en sus estados excitados participan en un

### 6.3. Vitrocerámicos del vidrio 70Si7LaK: Cristalización de KLaF<sub>4</sub>

proceso de emisión cooperativa en el que se emite desde un nivel virtual a aproximadamente 480 nm (Fig.6.3.25b).

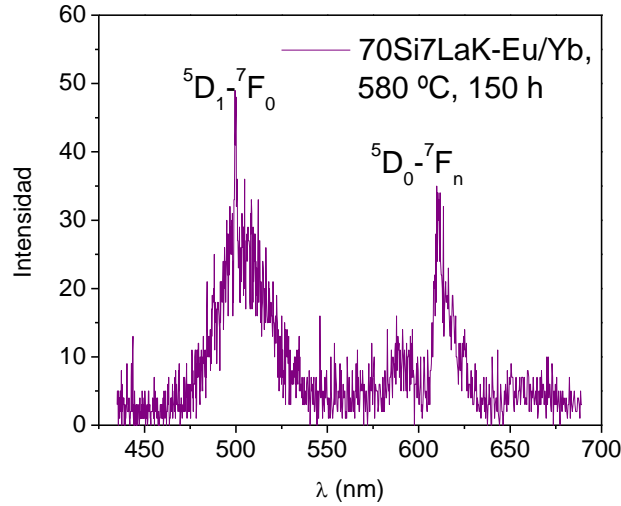


Figure 6.3.24: Espectro de emisión up-conversion del vitrocerámico 70Si7LaK-Eu/Yb a partir de la excitación a 980 nm.

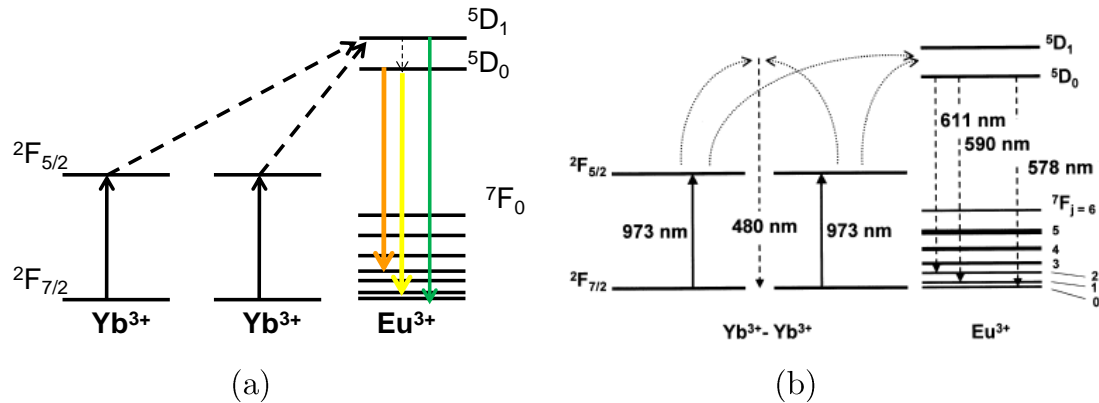


Figure 6.3.25: (a) Esquema del mecanismo de up-conversion propuesto para el vitrocerámico 70Si7LaK-Eu/Yb a partir de la excitación a 980 nm. El color de las flechas de las emisiones se corresponde con la longitud de onda. (b) Esquema del mecanismo de up-conversion propuesto en la ref.[8].

#### 6.3.9.3. Emisión en el infrarrojo a partir de la excitación a 514 nm

Para verificar el mecanismo propuesto en la Fig.6.3.25, se ha excitado este vitrocerámico a 514 nm con el objetivo de observar la transferencia de energía en sentido contrario (*back energy transfer* del Eu<sup>3+</sup> al Yb<sup>3+</sup>). Bajo esta longitud de onda de excitación se observa a simple vista, con gafas polarizadas, un color

anaranjado muy fuerte en la muestra, es decir, se están produciendo las emisiones desde el nivel  $^5\text{D}_0$  del  $\text{Eu}^{3+}$  representadas en la Fig.6.3.25.

El espectro recogido se muestra en la Fig.6.3.26. Aparece una banda ancha desde 950 nm hasta 1140 nm, correspondiente a la emisión del  $\text{Yb}^{3+}$ . Por tanto, se verifica la transferencia de energía desde éste al  $\text{Eu}^{3+}$ .

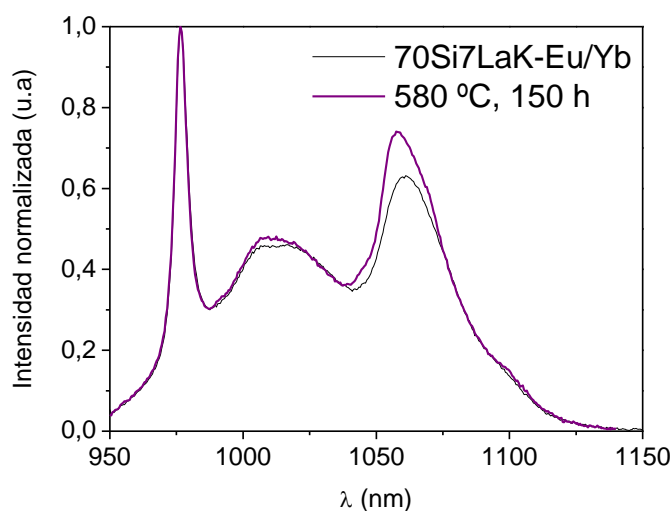


Figura 6.3.27: Espectro de emisión en el infrarrojo del vitrocerámico 70Si7LaK-Eu/Yb a partir de la excitación a 514 nm.

### 6.3.10. Conclusiones

Se han obtenido vitrocerámicos transparentes que contienen cristales de  $\alpha\text{-KLaF}_4$ , a partir de tratamientos térmicos a 580 °C ( $\approx T_g + 30$  °C) de un vidrio de composición 70SiO<sub>2</sub>-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16 K<sub>2</sub>O-7LaF<sub>3</sub> (mol%). Estos vitrocerámicos no pierden la transparencia al cabo de 340 h ( $\approx 14$  días) a 580 °C. En tratamientos térmicos a 600 y 660 °C durante 60 h tiene lugar la cristalización adicional de  $\beta\text{-KLaF}_4$ , conservando la transparencia de los vitrocerámicos.

El tamaño de cristal se mantiene constante a 8 nm con el tiempo de tratamiento a 580 °C. El  $T_g$  de los vitrocerámicos aumenta con el tiempo de tratamiento, hasta alcanzar un valor muy similar a la temperatura a la que han sido obtenidos. Estos resultados ponen de manifiesto un mecanismo basado en la formación de una interfase que limita el crecimiento cristalino. El mecanismo de cristalización a partir de las medidas de DSC evidencia una cristalización a

partir de un número constante de núcleos. Los espectros de RMN de <sup>19</sup>F, muestran que hay enlaces La-F en el vidrio precursor, que estarían relacionados con una separación de fases formada durante el tratamiento térmico, como etapa previa a la cristalización.

El dopado de esta composición con iones Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> indica un efecto de retraso en la cristalización, similar al observado en los vidrios anteriores. De esta composición se ha obtenido emisión up-conversion en el azul a partir de la excitación a los iones Yb<sup>3+</sup> a 980 nm, mediante un mecanismo de transferencia de energía entre ambos iones, en el que se absorben 2 fotones. No se han observado diferencias importantes en las medidas de luminiscencia que indiquen que parte de los iones lantánidos se han incorporado a la fase cristalina. También se ha dopado esta composición con iones Eu<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>, obteniéndose una emisión muy débil en el verde, amarillo y naranja, a partir de la excitación a los iones Yb<sup>3+</sup> a 980 nm. El mecanismo que produce esta emisión es a través de la absorción de dos fotones por dos iones Yb<sup>3+</sup>, que transfieren la energía de sus estados excitados al nivel emisor del Eu<sup>3+</sup>.

### 6.3.11. Conclusions

Transparent glass-ceramics containing KLaF<sub>4</sub>, nano-crystals have been obtained from thermal treatment of the parent glass of composition 70SiO<sub>2</sub>-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16 K<sub>2</sub>O-7LaF<sub>3</sub> (mol%), at 580 °C ( $\approx T_g + 30$  °C). Glass-ceramics are transparent at 340 h ( $\approx 14$  days) at 580 °C. At 600 and 660 °C during 60 h the additional crystallisation of  $\beta$ -KLaF<sub>4</sub> takes place.

Crystal size remains constant at 8 nm with time of treatment at 580 °C, while the quantity of crystals increase until a stabilization at 217 h.  $T_g$  of the glass-ceramics increases with time of treatment until a temperature close to that of glass-ceramic processing. These results support the argument of formation of a diffusional barrier which inhibits the crystal growth. Crystallisation mechanism elucidated from DSC measurements confirms the crystallisation from a constant number of nuclei. <sup>19</sup>F NMR spectra show La-F bonds in the parent glass, which are related with a phase separation, formed during the heat treatment, as a first step to crystallisation.

This composition has been doped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions. The addition of these ions induces a delay in the crystallisation process, similar to that observed in previous glasses. Blue up-conversion emission has been observed in this doped composition from the excitation at Yb<sup>3+</sup> ions at 980 nm, from an energy transfer mechanisms in which 2 photons are absorbed. Important differences are not observed between glass and glass-ceramic emission spectra, and a partial distribution of lanthanide ions into the crystalline phase is not confirmed. This composition has been also doped with Eu<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions. Green, yellow and orange emission is observed from the excitation at Yb<sup>3+</sup> ions at 980 nm. The up-conversion mechanism is through the absorption of 2 photons by 2 Yb<sup>3+</sup> ions, which transfer the energy of their excited states to the emitter level of Eu<sup>3+</sup> ions.

### 6.3.12. Referencias

- 
1. W.H. Zachariasen: "Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements", Acta Crystallographica, 1949, 2, 388-390.
  2. W.H. Zachariasen: "Double Fluorides of Potassium or Sodium with Uranium, Thorium or Lanthanum", J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2147-2151.
  3. C.Rüssel: "Nanocrystallization of CaF<sub>2</sub> from Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O/CaO/CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Glasses", Chem. Mater., 2005, 17, 5843-5847.
  4. K. Ritter, S.Gerlach, Ch.Rüssel: "Photo induced surface near crystallization of a glass in the system Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O/CaO/CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>", J. Non-Cryst. Solids, 2010, 356, 3090-3094.
  5. T.J. Kiczensky, J.F. Stebbins: "Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses", J. Non-Cryst. Solid., 2002, 306, 160-168.
  6. F.Song, L.Han, C.Zou, J. Su, K. Zhang, L.Yan, J.Tian: "Upconversion blue emission dependence on the pump mechanism for Tm<sub>3+</sub> heavy-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal," Appl.Phys.B., 2007, 86, 653-660.
  7. V. Ovsyankin, P.P. Feofilov: Sov. Phys. JETP Lett. 1966, 4, 317.
  8. G.S Maciel, A Biswas, P.N Prasad: "Infrared-to-visible Eu<sup>3+</sup> energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb<sup>3+</sup> ion pair in a sol-

gel processed multi-component silica glass”, Optics Communications, 2000, 178, 65-69.

## 6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

Como ya se comentó en el capítulo 4, la composición 40Si10Y se propuso para su dopado con los iones lantánidos Er<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>, obteniéndose 3 vidrios con diferente concentración de estos dopantes: 40Si10Y-0,1Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb. En estos tres vidrios se han llevado a cabo tratamientos térmicos de 20 h a 560 °C ( $\approx T_g + 30^\circ\text{C}$ ), 580 °C y a 600 °C, así como cinéticas de cristalización a 560 °C. Todos los vitrocerámicos son transparentes, excepto los obtenidos a 600 °C durante 20h.

### 6.4.1. Difracción de rayos-X

La Fig.6.4.1 muestra los difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos obtenidos de las 3 composiciones dopadas en los tratamientos térmicos a 560, 580 y a 600 °C durante 20 h.

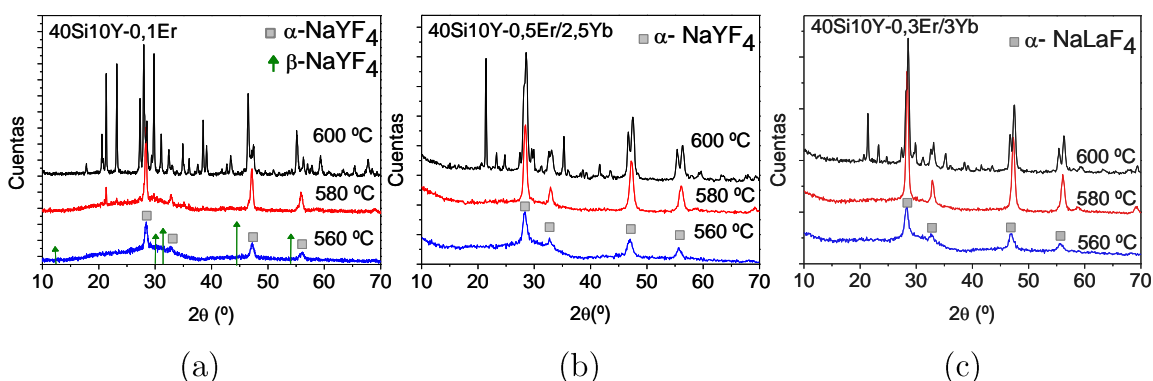


Figura 6.4.1: Difractogramas de rayos-X de los vidrios (a) 40Si10Y-0,1Er, (b) 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y (c) 40Si10Y-0,3Er/3Yb a 560, 580 y 600 °C durante 20 h.

A 560 y 580 °C las tres composiciones muestran la cristalización de la fase cúbica NaYF<sub>4</sub> (JPDPS 006-0342), mientras que a 600 °C los difractogramas presentan la cristalización de fases secundarias como la nefelina (NaAlSiO<sub>4</sub>), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y NaF, que hacen que los materiales pierdan la transparencia.

La fase NaYF<sub>4</sub> presenta dos estructuras polimórficas, una estructura cúbica tipo fluorita, α-NaYF<sub>4</sub>, en la que los iones Na<sup>+</sup> y Y<sup>3+</sup> ocupan los sitios cristalográficos catiónicos al azar, cuya estructura es como la que se mostraba en la Fig.6.3.2a. y una estructura hexagonal β-Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub>, que posee tres sitios cristalográficos catiónicos, uno para los iones Y<sup>3+</sup>, otro para los iones Na<sup>+</sup>,



y el tercero para ambos iones [1], y cuya estructura es como la de la Fig.6.3.2b. Esta última fase hexagonal es considerada mejor matriz para alojar a los iones lantánidos dopantes, ya que éstos pueden ocupar dos sitios cristalográficos diferentes. Sin embargo, esta fase se obtiene principalmente por métodos diferentes a la desvitrificación de vidrios obtenidos por fusión, como son el método solvo-termal [2], polimerización in situ [3] o por sol-gel [4]. Thoma y col. [5] recogen el diagrama de fases de estas estructuras y proponen que la fase hexagonal  $\beta$ - Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub> es la fase termodinámicamente estable a bajas temperaturas, mientras que la fase cúbica  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> lo es a temperaturas altas. Liu y col. [6] explicaron que la cristalización de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tiene lugar en un sistema metaestable muy alejado del equilibrio, como es el vidrio, y cristaliza esta fase como producto cinético, mientras que la cristalización de la fase hexagonal  $\beta$ - Na(Y<sub>1.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)F<sub>6</sub> tiene lugar a partir de la transformación de la anterior, que se da más cuanto mayor es la temperatura. En los vitrocerámicos estudiados no se observa la cristalización de la fase hexagonal, como muestra la Fig.6.4.1, lo que soporta otros trabajos en los que esta fase sólo se obtiene por métodos distintos a la fusión y posterior tratamiento térmico de vidrios.

El tamaño de los cristales de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> obtenidos a 560 °C durante 20 h es muy similar en las tres composiciones, obteniéndose unos valores a partir de la ecuación de Scherrer que varían de 10 a 12 nm. A 580 °C los tamaños de cristal tampoco varían mucho en las tres composiciones, de 11 a 16 nm.

Se ha elegido la temperatura más baja, 560 °C, para desarrollar las cinéticas de cristalización en las tres composiciones, desde 1 a 80 h. Todos los vitrocerámicos son transparentes. La Fig.6.4.2 muestra los difractogramas de los vitrocerámicos de las tres composiciones obtenidos en esta cinética. Tras 1 h de tratamiento a 560 °C ya se observan picos de difracción correspondientes a la fase  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. Los picos de difracción se hacen más intensos con el tiempo de tratamiento y son más estrechos en las composiciones co-dopadas, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb que en la dopada sólo con Er<sup>3+</sup>, 40Si10Y-0,1Er.

#### 6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

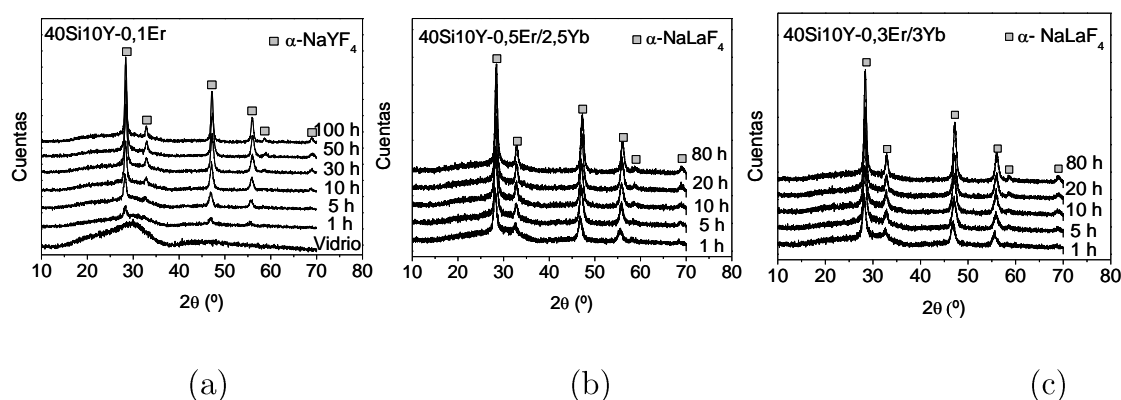


Figura 6.4.2: Difractogramas de rayos-X de los vitrocerámicos (a) 40Si10Y-0,1Er, (b) 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y (c) 40Si10Y-0,3Er/3Yb obtenidos en la cinética a 560 °C desde 1 a 80 h.

La Fig.6.4.3 representa la variación de tamaño cristalino con el tiempo de tratamiento en las tres composiciones. En la composición 40Si10Y-0,1Er el tamaño aumenta de 8 a 11 nm de 30 minutos a 10 h de tratamiento, estabilizándose a este tamaño en el resto de la cinética. En las composiciones co-dopadas, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb, el tamaño varía también muy poco con el tiempo, de 8 a 10 nm aproximadamente. Por lo que en estas composiciones también se observa una inhibición del crecimiento cristalino.

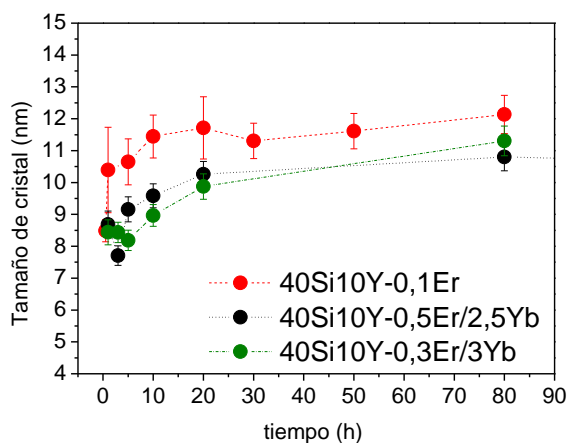


Figura 6.4.3: Dependencia del tamaño de cristal en función del tiempo de tratamiento a 560 °C.

#### 6.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A continuación se desarrolla el estudio de DSC del vidrio sólo dopado con Erblio, 40Si10Y-0,1Er. La Fig. 6.4.4 muestra las curvas DSC a diferentes velocidades de calentamiento, desde 5 a 40 K/min. La temperatura del pico de cristalización  $T_C$  en función de la temperatura se muestra en la Tabla 6.4.1. Los

#### 6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

picos exotérmicos que se observan a temperaturas mayores, entre 700 y 900 °C corresponden a la cristalización de fases provenientes de otros componentes de la matriz vítrea, como silicatos.

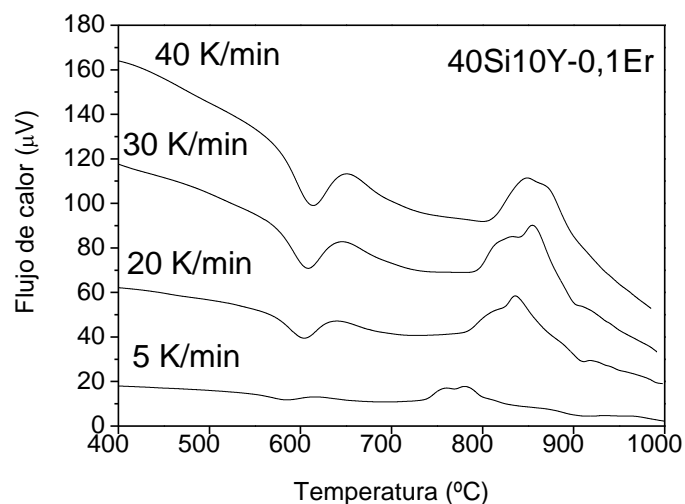


Figura 6.4.4: (a) Curvas DSC del vidrio 40Si10Y-0.1Er recogidas desde 5 a 40 K/min

La Fig.6.4.5 muestra las representaciones de Ozawa para el cálculo del parámetro de Avrami. Los valores de  $n$  obtenidos se muestran en la Tabla 6.4.2, donde se observa que el valor medio de  $n$  se aproxima a 1.

Tabla 6.4.1: Valores de  $T_c$  obtenidos a partir de las curvas de DSC de la Fig. 6.4.4.

Q (K/ min)	$T_c$ (°C)
5	618
20	638
30	646
40	652

Para el cálculo de la energía de activación del proceso de nucleación y crecimiento cristalino en estas dos composiciones se han utilizado las ecuaciones KTAB (4.7-4.9), (Fig.6.4.6), tomando el valor de  $n = 1$  y los datos de  $T_c$  de la Tabla 6.4.1.

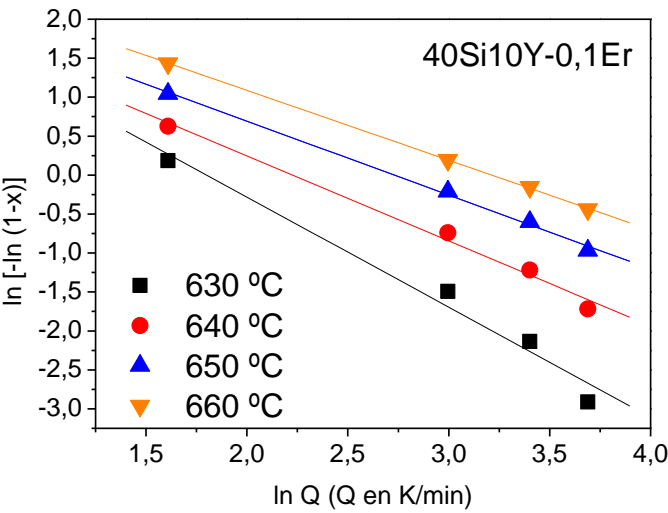


Figura 6.4.5: representaciones de Ozawa para el cálculo del parámetro de Avrami del vidrio 40Si10Y-0,1Er.

Tabla 6.4.2: Valores de parámetro de Avrami *n* en los vidrios 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y 40Si10Y-0.3Er/3Yb, a partir de la Fig.6.4.5.

T (°C)	630	640	650	660	n medio
<i>n</i>	1,4	1,1	0,95	0,9	1,1

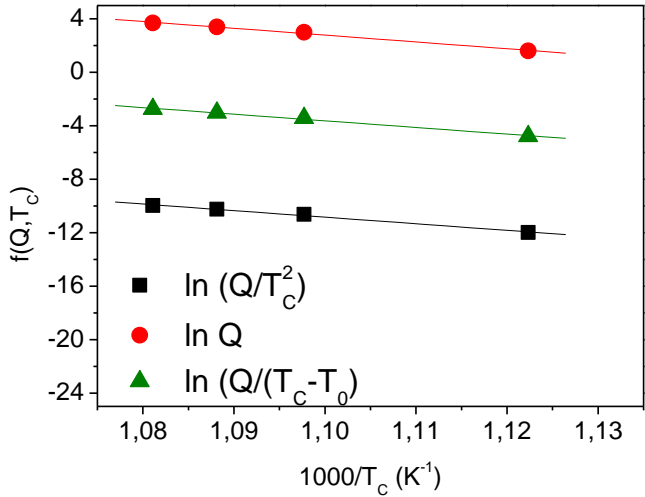


Figura 6.4.6: Representaciones de ■ Kissinger, ▲ Takhor y ● Augis-Bennett del vidrio 40Si10Y-0,1Er, contruidos a partir de los datos de la Figura 6.4.5.

Tabla 6.4.3: Energías de activación para los vidrios 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y 40Si10Y-0.3Er/3Yb calculadas a partir de las ecuaciones (4.7-4.10).

	Energía de activación (kJ/mol)			
	ln Q Takhor	ln (Q/ T <sub>p</sub> <sup>2</sup> ) Kissinger	ln (Q/(T <sub>p</sub> -T <sub>0</sub> )) Augis-Bennett	E <sub>a</sub> medio
40Si10Y-0,1Er	424± 25	409 ± 25	413± 25	415 ± 25

Para el cálculo del parámetro de dimensionalidad *m* se ha recurrido a la ecuación de Marseglia (4.10) para *n* = 1, obteniéndose el siguiente ajuste (Fig.6.4.7):

$$\ln (Q/T_C) = 51-50T_C$$

La energía de activación obtenida es 415±25 kJ/mol, muy similares a las de los anteriores vidrios. Estas energías de activación se han sustituido en la ecuación de Matusita (Ec.4.11) (Fig. 6.4.7), obteniéndose un valor *m* = 1, a partir del ajuste:

$$\ln (Q^n/T_C^2) = 43 -49T_C$$

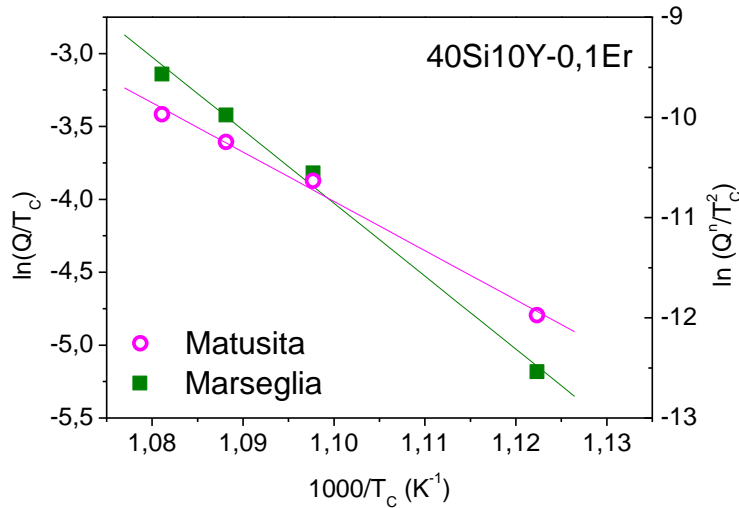


Figura 6.4.7: Representaciones de Marseglia y Matusita para (a) el vidrio 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y (b) el vidrio 40Si10Y-0.3Er/3Yb.

Por tanto, para *n* = *m* = 1 se trata de un mecanismo de cristalización en volumen a partir de un número constante de núcleos, es decir, en el que el número de núcleos es independiente de la velocidad de calentamiento. El

#### 6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

crecimiento cristalino ocurre en dos dimensiones, con una tasa de crecimiento proporcional a  $\sqrt{t}$ , es decir, controlada por difusión. Por tanto, es el mismo mecanismo que se ha observado en vidrios anteriores, como 55Si10La y 70Si7LaK.

A continuación se desarrolla el estudio de DSC de las dos composiciones co-dopadas 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y 40Si10Y-0.3Er/3Yb.

La Fig.6.4.8a muestra las curvas DSC correspondientes a la composición 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb a diferentes velocidades de calentamiento desde 5 a 40 K/min. Se observa un pico exotérmico desde 580 a 740 °C, que se desplaza a mayores temperaturas con el aumento de la velocidad de calentamiento. El tratamiento térmico de este vidrio a 633 °C durante 1 h da lugar a la cristalización de la fase  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, como muestra el difractograma del interior de la Fig.6.4.8a. Las curvas DSC correspondientes al vidrio 40Si10Y-0,3Er/3Yb se muestran en la Fig.6.4.8b, las cuales presentan los picos de cristalización de esta fase desplazados hacia mayores temperaturas respecto a los de la composición anterior. La Tabla 6.4.4 muestra las temperaturas  $T_c$  de cada composición. También se ha incluido la composición anterior, sólo dopada con erbio, para su comparación. Se observa que los valores de  $T_c$  son muy similares en las composiciones 40Si10Y-0,1Er y 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb, y que es en la composición con mayor concentración de dopantes donde se empieza a notar un desplazamiento de la temperatura  $T_c$  hacia valores mayores.

La Fig.6.4.9 muestra las representaciones de Ozawa para el cálculo del parámetro de Avrami en ambas composiciones. Los valores de  $n$  obtenidos se muestran en la Tabla 6.4.5, donde se observa que el valor medio de  $n$  se aproxima a 1.

6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y-*x*Er/*y*Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

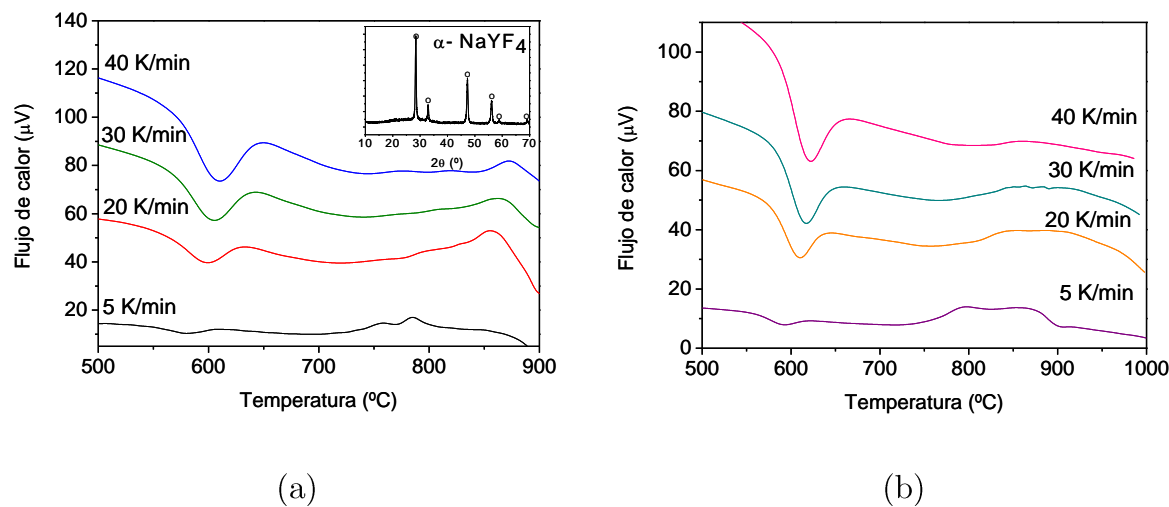


Figura 6.4.8: (a) Curvas DSC del vidrio 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb recogidas desde 5 a 40 K/min. Se muestra el difractograma de rayos-X de este vidrio tratado a 633 °C durante 1 h. (b) Curvas DSC del vidrio 40Si10Y-0,3Er/3Yb recogidas desde 5 a 40 K/min

Tabla 6.4.4: Valores de  $T_c$  obtenidos a partir de las curvas de DSC de la Figura 6.4.4.

	40Si10Y-0,1Er	40Si10Y-0,5Er/2,5Yb	40Si10Y-0,3Er/3Yb
Q (K/ min)	$T_c$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_c$ (°C)
5	618	608	622
20	638	633	646
30	646	643	659
40	652	650	665

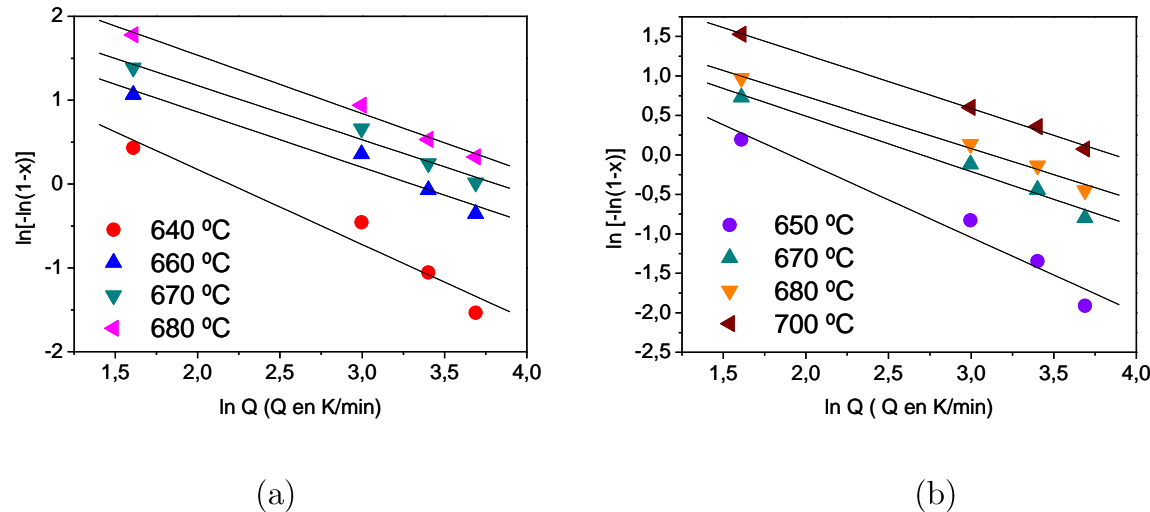


Figura 6.4.9: representaciones de Ozawa para el cálculo del parámetro de Avrami en las composiciones (a) 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y (b) 40Si10Y-0.3Er/3Yb.

Tabla 6.4.5: Valores de parámetro de Avrami  $n$  en los vidrios 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y 40Si10Y-0.3Er/3Yb, a partir de la Fig.6.4.9.

6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

T (°C)	640	650	670	680	700	n medio
<b>0.5Er/2.5Yb</b>	0,9	0,7	0,6	0,7	-	0,7
<b>0.3Er/3Yb</b>	-	0,9	0,7	0,7	0,7	0,75

Para el cálculo de la energía de activación del proceso de nucleación y crecimiento cristalino en estas dos composiciones se han utilizado las ecuaciones KTAB (4.7-4.10), (Fig.6.4.10), tomando el valor de  $n = 1$  y los datos de  $T_c$  de la Tabla 6.4.4.

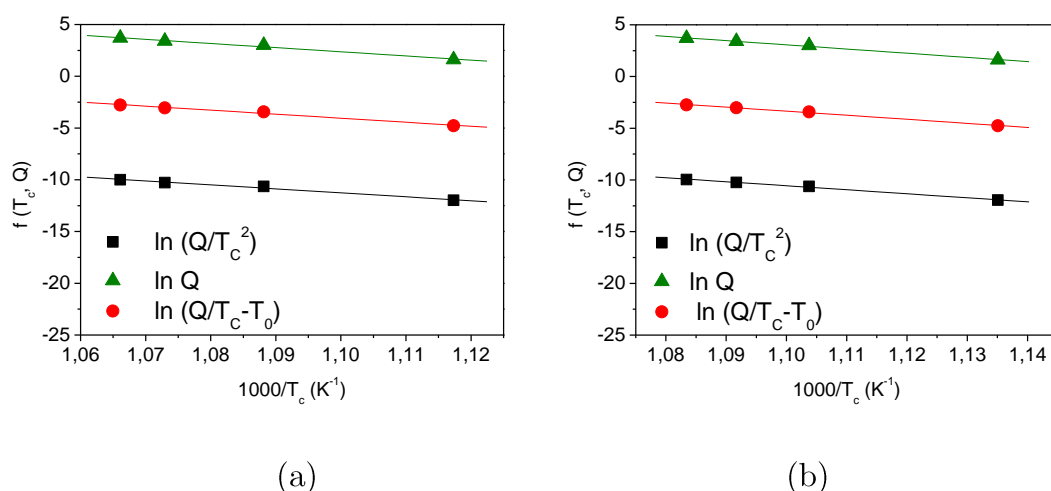


Figura 6.4.10: Representaciones de ■ Kissinger, ▲ Takhor y ● Augis-Bennett construidos a partir de los datos de la Figura 6.4.5 de los vidrios (a) 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y (b) 40Si10Y-0.3Er/3Yb.

La Tabla 6.4.6 muestra los valores de energía de activación obtenidos, los cuales son muy similares en las dos composiciones, y del mismo orden que los encontrados en los anteriores vidrios estudiados. La energía de activación disminuye en estas dos composiciones respecto a la obtenida en el vidrio 40Si10Y-0.1Er (ver Tabla 6.4.3).

Para el cálculo del parámetro de dimensionalidad  $m$  se ha recurrido a la ecuación de Marseglia (4.13) para  $n = 1$ , obteniéndose los siguientes ajustes (Fig.6.4.7):

Para el vidrio 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb:

$$\ln(Q/T_c) = 39,9 - 39,7 T_c$$

Para el vidrio 40Si10Y-0.3Er/3Yb:

$$\ln(Q/T_c) = 38,8 - 39,3 T_c$$



6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y-*x*Er/*y*Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

Las energías de activación obtenidas son  $329 \pm 15$  kJ/mol para el vidrio 40Si10Y-05Er2,5Yb y  $327 \pm 26$  kJ/mol para el vidrio 40Si10Y-0,3Er3Yb, muy similares a las de los anteriores vidrios. Estas energías de activación se han sustituido en la ecuación de Matusita (Ec.4.14) (Fig. 6.4.11), obteniéndose un valor  $m = 1$  para ambos vidrios, a partir de los siguientes ajustes:

Para el vidrio 40Si10Y-05Er2.5Yb:

$$\ln (Q^n/T_C^2) = 32-38 T_C$$

Para el vidrio 40Si10Y-03Er3Yb:

$$\ln (Q^n/T_C^2) = 31-38 T_C$$

Tabla 6.4.6: Energías de activación para los vidrios 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y 40Si10Y-0.3Er/3Yb calculadas a partir de las ecuaciones (4.7-4.10).

	Energía de activación (kJ/mol)			
	ln Q Takhor	ln (Q/ T <sub>p</sub> <sup>2</sup> ) Kissinger	ln (Q/(T <sub>p</sub> -T <sub>0</sub> )) Augis-Bennett	E <sub>a</sub> medio
<b>0,5Er2,5Yb</b>	337 ± 15	322 ± 15	326 ± 15	328 ± 15
<b>0,3Er3Yb</b>	335 ± 26	319 ± 26	323 ± 26	326 ± 26

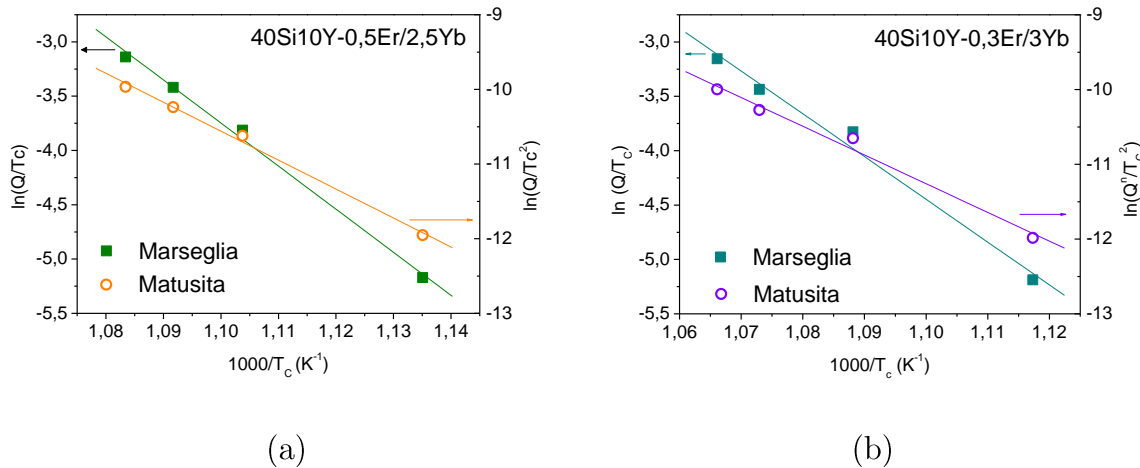


Figura 6.4.11: Representaciones de Marseglia y Matusita para (a) el vidrio 40Si10Y-0.5Er/2.5Yb y (b) el vidrio 40Si10Y-0.3Er/3Yb.

Por tanto, para  $n = m = 1$  se trata de un mecanismo de cristalización en masa a partir de un número constante de núcleos, es decir, un vidrio separado

en fases, en el que el número de núcleos es independiente de la velocidad de calentamiento. El crecimiento cristalino ocurre en dos dimensiones, con una tasa de crecimiento proporcional a  $\sqrt{t}$ , es decir, controlada por difusión. Es decir, el mismo mecanismo que se ha observado en vidrios anteriores como 55Si10La.

### 6.4.3. Caracterización óptica

#### 6.4.3.1. Composición 40Si10Y-0,1Er

##### 6.4.3.1.1. Emisión en el infrarrojo

Los materiales dopados con Er<sup>3+</sup> son candidatos para su aplicación como amplificadores ópticos gracias a la emisión que producen a 1,5  $\mu$ m, una importante ventana del espectro para las telecomunicaciones a larga distancia.

A partir de la excitación a 980 nm el vidrio 40Si10Y-0,1Er y su vitrocerámico obtenido a 560 °C durante 100 h presentan una banda de emisión desde 1450 hasta 1700 nm, con máximo en 1530 nm, como muestra su espectro de emisión en la Fig.6.4.12a. Esta emisión corresponde a la desexcitación del nivel  $^4I_{13/2}$ , que se alimenta a partir de la relajación no radiativa (principalmente por mecanismo de relajación cruzada, *cross-relaxation*) del nivel superior  $^4I_{11/2}$ , como indica el diagrama de niveles de energía de la Fig.6.4.12b.

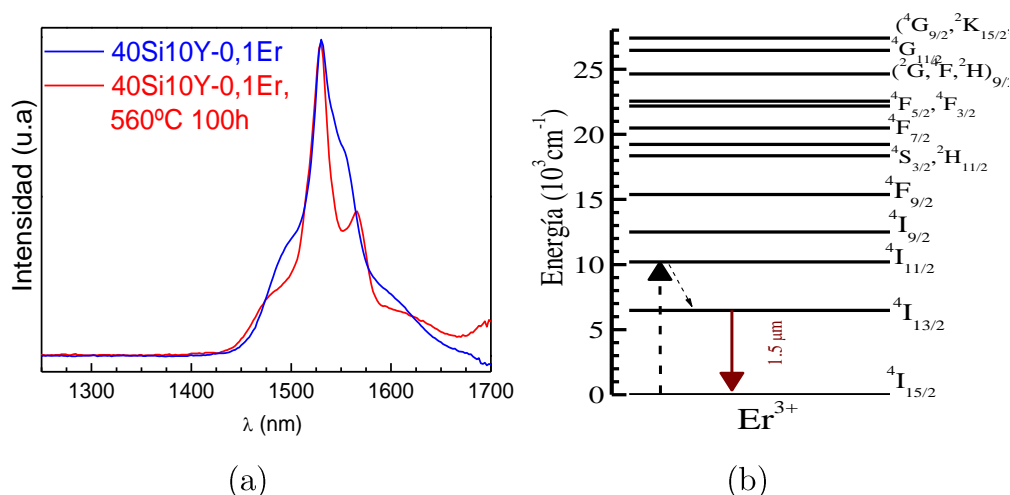


Figura 6.4.12: (a) Espectro de emisión en el IR a partir de la excitación a 980 nm en el vidrio 40Si10Y-0,1Er y su vitrocerámico obtenido a 560°C durante 100 h. (b) Diagrama de niveles de energía del Er<sup>3+</sup> en el que se muestra el mecanismo de esta emisión.

El tiempo de vida media del nivel emisor  $^4I_{13/2}$  es el principal factor que determina la eficiencia de estos materiales como amplificadores ópticos en este intervalo de longitudes de onda. La banda de emisión del vitrocerámico

presenta unos picos mejor resueltos que la banda de emisión del vidrio. Esto indica que una parte de los iones  $\text{Er}^{3+}$  se encuentran en los entornos cristalinos de NaYF<sub>4</sub>, ya que el campo eléctrico generado por el campo cristalino de esta fase produce el desdoblamiento de los niveles de energía (niveles Stark), dando lugar a estos picos en las bandas de emisión (*Stark split peaks*) [7].

#### 6.4.3.1.2. Emisión up-conversion

A partir de la excitación a 980 nm también es posible obtener emisión up-conversion del ión  $\text{Er}^{3+}$  en el rango del color verde y rojo. A partir de la excitación a 980 nm en las muestras se observa un color verde a simple vista. La Fig. 6.4.13a muestra los espectros de estas emisiones.

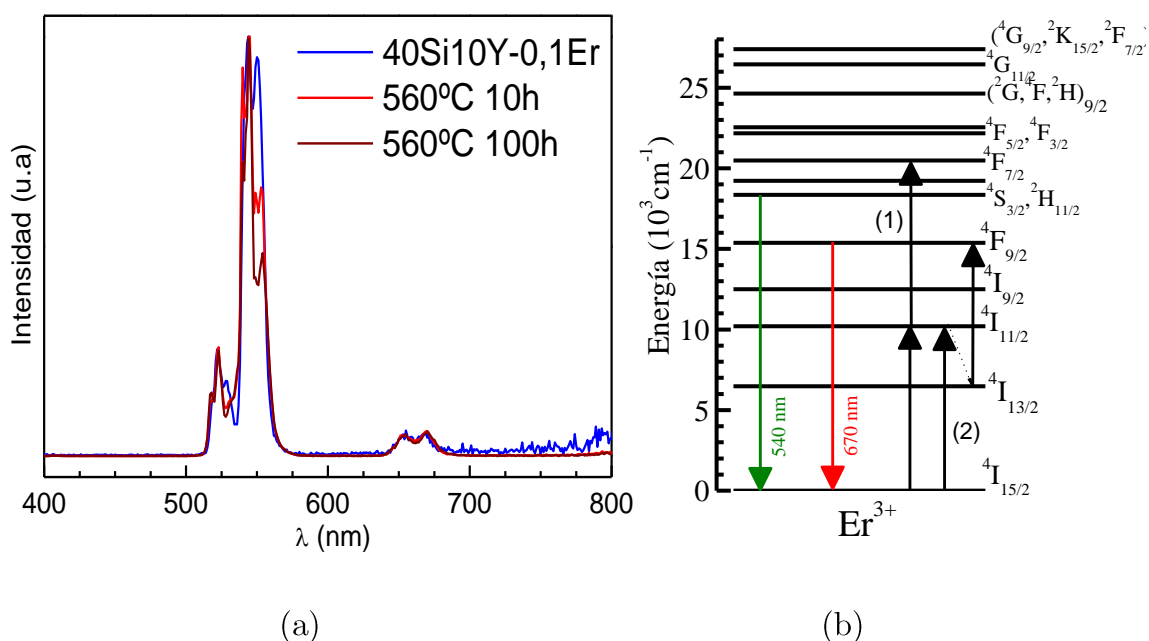


Figura 6.4.13: (a) Espectro de emisión up-conversion a partir de la excitación a 980 nm en el vidrio 40Si10Y-0,1Er y su vitrocerámico obtenido a 560°C durante 100 h. (b) Diagrama de niveles de energía del  $\text{Er}^{3+}$  en el que se muestra los mecanismos (1) y (2) que contribuyen a la emisión en el visible.

La forma de las bandas de emisión indica un cambio en el entorno de los iones  $\text{Er}^{3+}$ , ya que los vitrocerámicos muestran de nuevo una estructura *Stark split* más acusada que el vidrio. En el espectro de la Fig. 6.4.13a predomina una banda a 550 nm (rango del color verde) además de una banda de menor intensidad a 670 nm (rango del color rojo). Existen dos mecanismos que dan lugar a estas emisiones y que se indican como (1) y (2) en la Fig.6.4.13b. El

mecanismo (1) propone que el ión  $\text{Er}^{3+}$  absorbe dos fotones de 980 nm, poblando el nivel  $^4\text{S}_{3/2}(^2\text{H}_{11/2})$ , desde el que emite a 540 nm desexcitándose hasta el nivel fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ . Por otro lado, el mecanismo (2) sugiere que un ión  $\text{Er}^{3+}$  absorbe un primer fotón de 980 nm, alcanzando el nivel excitado  $^4\text{I}_{11/2}$ , éste se relaja no radiativamente al nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  y desde este nivel se absorbe un segundo fotón, poblando el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$ , desde donde se emite a 670 nm. Además el nivel emisor  $^4\text{F}_{9/2}$  también puede ser poblado a partir de la relajación no radiativa del nivel  $^4\text{S}_{3/2}(^2\text{H}_{11/2})$ . Para estudiar la contribución de estas dos vías de emisión a 670 nm se han analizado las emisiones en estos rangos de longitudes de onda a partir de la excitación a 378 nm, que se muestran en la Fig.6.4.14a. El espectro anterior a 980 nm de excitación también se muestra en esta figura por comparación.

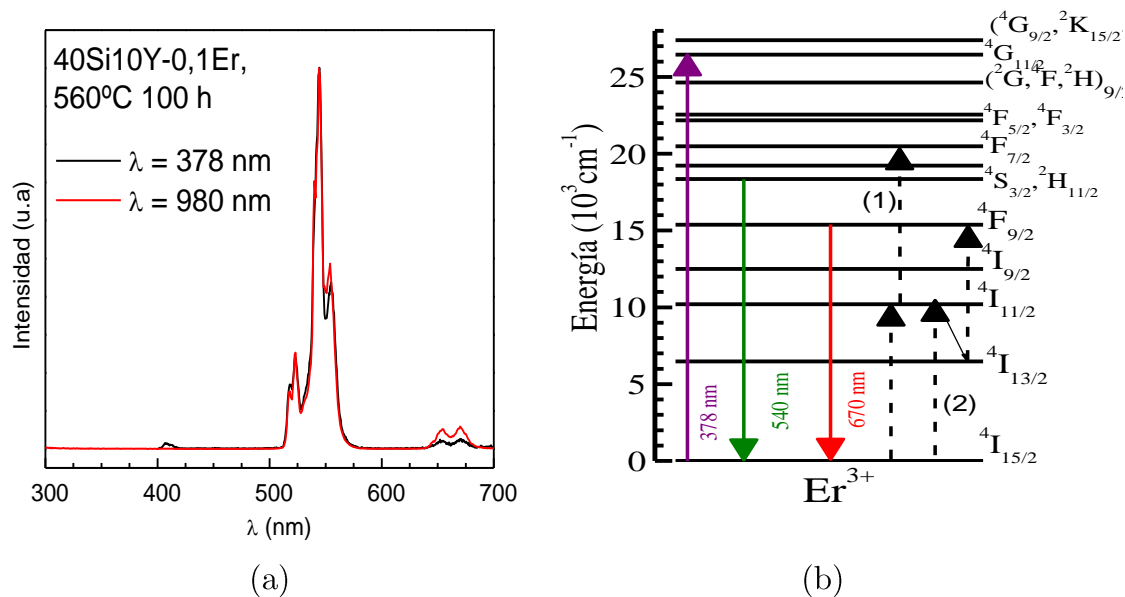


Figura 6.4.14: (a) Espectros de emisión a 378 y 980 nm de excitación del vitrocerámico 40Si10Y-0.1Er obtenido a 560 °C durante 100 h. (b) Diagrama de niveles de energía del  $\text{Er}^{3+}$  en el que se muestra los mecanismos (1) y (2) que contribuyen a la emisión en el visible y la excitación a 378 nm.

A 378 nm se puebla el nivel  $^4\text{G}_{11/2}$  y de ahí los electrones decaen no radiativamente a los niveles excitados inferiores. En los espectros de la Fig.6.4.14a se observa que la emisión a 670 nm es menos intensa a partir de la excitación a 378 nm que la que se observaba a 980 nm de excitación. Esto indica que el nivel emisor  $^4\text{F}_{9/2}$  no se alimenta del decaimiento no radiativo del nivel superior  $^4\text{S}_{3/2}(^2\text{H}_{11/2})$ , sino que es el mecanismo (2) el que tiene lugar. Por otra

parte, el predominio de la banda de emisión a 550 nm frente a la de 670 nm indica que en esta composición dopada con Er<sup>3+</sup> predomina el mecanismo (1) frente al (2).

#### 6.4.3.1.3. Medida de decaimiento de la luminiscencia

La Fig. 6.4.15 muestra las curvas de decaimiento de la luminiscencia del vidrio y del vitrocerámico a 980 nm de excitación recogiendo la intensidad de emisión a 545 nm, es decir, la desexcitación del nivel  $^4S_{3/2}(^2H_{11/2})$ . Sólo se ha recogido el tramo inicial de la curva de decaimiento.

Ambos materiales muestran un incremento de la intensidad de emisión muy rápido tras el pulso del láser, propio de los procesos de absorción del estado excitado (*ESA*), y en buen acuerdo con el mecanismo propuesto en la Fig.6.4.13b.

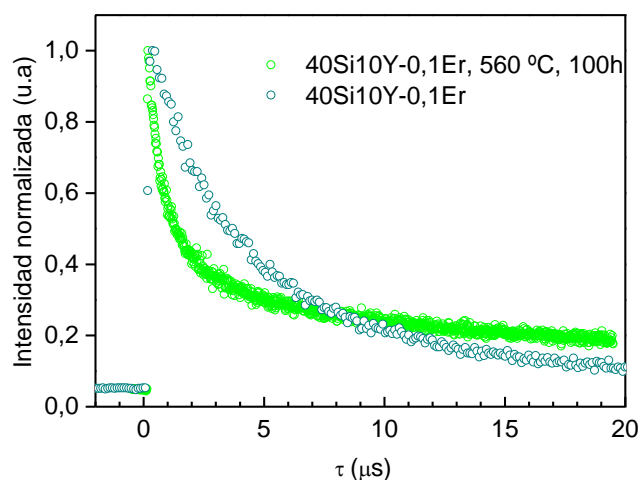


Figura 6.4.15: Curva de decaimiento de la luminiscencia a 545 nm a partir de la excitación a 980 nm del vidrio 40Si10Y-0,1Er y su vitrocerámico obtenido a 560°C durante 100 h.

#### 6.4.3.2. Composiciones 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb

##### 6.4.3.2.1. Emisión up-conversion

La Fig.6.4.16 muestra los espectros de up-conversion de los vidrios y vitrocerámicos co-dopados a partir de la excitación a 980 nm. Todos los espectros muestran bandas de emisión a 405 (azul), 540 (verde) y 670 nm (rojo). A diferencia de la composición anterior sólo dopada con Er<sup>3+</sup> (ver Fig.6.4.13a)

#### 6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

en estas composiciones predomina la emisión en el rojo frente a la emisión en el verde. La intensidad de esta emisión es mayor en los vitrocerámicos que en los vidrios, siendo la correspondiente al vitrocerámico 40Si10Y-0,3Er/3Yb obtenido a 580 °C durante 20 h la más intensa. Las bandas de emisión de los vitrocerámicos están mejor resueltas que las de los correspondientes vidrios, lo que indica una localización de los iones Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> en la fase cristalina.

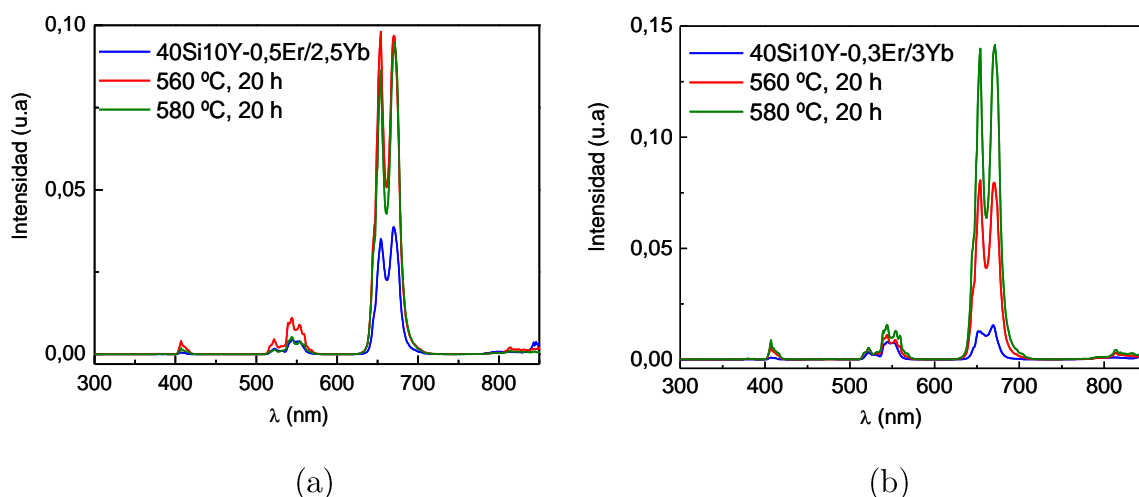


Figura 6.4.16: Espectros de emisión up-conversion a partir de la excitación a 980 nm de los vidrios 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb (a) y 40Si10Y-0,3Er/3Yb (b) y sus vitrocerámicos obtenidos a 560 °C y 580 °C durante 20 h.

El mecanismo up-conversion que tiene lugar difiere del anterior y se representa en la Fig.6.4.17. A 980 nm son los iones Yb<sup>3+</sup> los que absorben preferentemente los fotones, ya que tienen mayor área de absorción (*absorption cross section*) y están en mayor concentración que los iones Er<sup>3+</sup>, dando lugar a la transición  $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ . La energía de este estado excitado se transfiere al estado fundamental de un ión Er<sup>3+</sup>, de manera que se da principalmente el mecanismo (2) a través de un proceso de transferencia de energía entre ambos iones. La banda en el verde indica que también se da el mecanismo (1), aunque con mucha menos probabilidad. Finalmente, la emisión poco intensa en el azul a 405 nm se debe a la transición  $(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , cuyo nivel emisor se puebla por un proceso de absorción de 3 fotones, que al ser muy poco probable hace que esta emisión se dé poco.

Por tanto, la relación de emisiones rojo/verde aumenta al co-dopar con Yb<sup>3+</sup> frente a la composición sólo dopada con Er<sup>3+</sup>, y con la concentración de Yb<sup>3+</sup>.

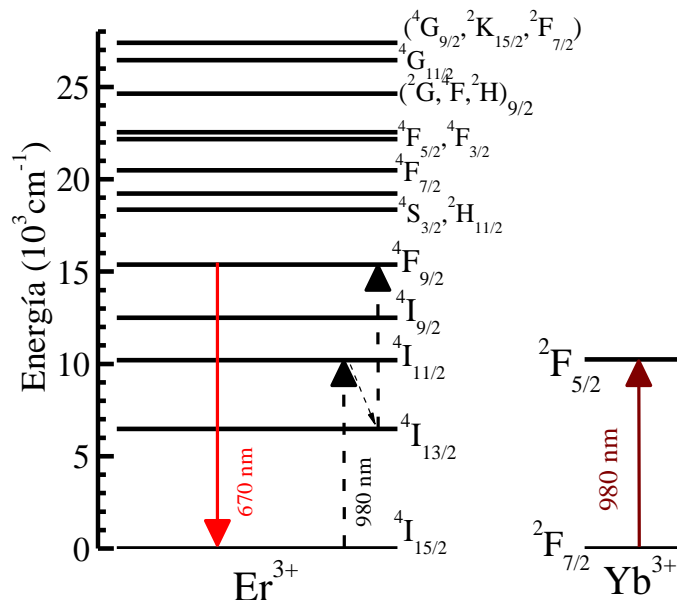


Figura 6.4.17: Diagrama de niveles de energía del Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> en el que se muestra el mecanismo up-conversion que tiene lugar.

#### 6.4.3.2.2. Medida de decaimiento de la luminiscencia

La Fig. 6.4.18 muestra la curva de decaimiento de la luminiscencia a 545 nm del vitrocerámico 40Si10Y-0,3Er/3Yb obtenido a 560 °C durante 100 h a partir de la excitación a 980 nm. Se observa un lento incremento de la intensidad de la luminiscencia con el pulso del láser, característico de procesos de transferencia de energía (ET), a diferencia de los que se veía en la Fig.6.4.15 característica de ESA. Sólo se ha recogido el tramo inicial de la curva de decaimiento. Los tiempos de vida de la luminiscencia de iones como el Er<sup>3+</sup> y el Tm<sup>3+</sup> se alargan en presencia de Yb<sup>3+</sup> al actuar éste como “trampa de fotones” en el mecanismo de transferencia de energía.

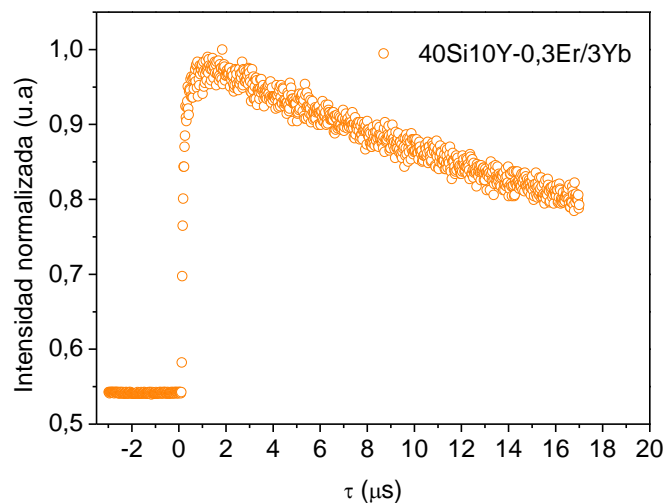


Figura 6.4.18. Curva de decaimiento de la luminiscencia a 545 nm a partir de la excitación a 980 nm del vitrocerámico 40Si10Y-0,3Er/3Yb obtenido a 560°C durante 100 h.

#### 6.4.3.2.3. Eficiencia de emisión en el infrarrojo

Se ha estudiado la eficiencia de la emisión en el infrarrojo de los vidrios y vitrocerámicos de las dos composiciones co-dopadas 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb. Los espectros de emisión desde el visible hasta el infrarrojo bajo la excitación a 980 nm se muestran en la Fig. 6.4.19 y Fig. 6.4.20, respectivamente. En el infrarrojo se observa la banda resonante correspondiente a esta excitación, centrada a 1000 nm, y una banda centrada a 1500 nm, que se atribuye a la emisión  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , de acuerdo a la Fig.6.4.12b. Los espectros están normalizados a la banda de emisión a 1500 nm, de ahí que las bandas de emisión up-conversion en el visible apenas se aprecien.

Se ha definido la eficiencia como la relación de áreas de las bandas de emisión up-conversion y de emisión resonante a 980 nm excitación, respecto a la suma de todas las áreas de las bandas de emisión (Ec.6.4.1).

$$\eta = \frac{\Delta_{\text{vis+resonant}}}{\Delta_{\text{total}}} \quad (6.4.1)$$

De esta manera para el vidrio 40Si10Y-0,3Er/3Yb la eficiencia  $\eta$  es de 20 % en el vitrocerámico y de 21 % en el vidrio. Por otro lado, para el vidrio 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb las eficiencias calculadas son de 30 y 22 % en el vidrio y el vitrocerámico, respectivamente. Esto indica una reducción de la emisión



#### 6.4. Vitrocerámicos de los vidrios 40Si10Y- $x$ Er/ $y$ Yb: Cristalización de NaYF<sub>4</sub>

resonante a 1  $\mu\text{m}$  respecto a la emisión a 1,5  $\mu\text{m}$  tras el proceso de cristalización, ya que la menor distancia entre iones  $\text{Er}^{3+}$  en el cristal respecto a las del vidrio favorece los procesos de relajación cruzada (*cross-relaxation*) que pueblan el nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  responsable de la emisión a 1,5  $\mu\text{m}$  (Fig.6.4.12b). Por lo tanto, la cristalización favorece la emisión en el visible (up-conversion) y la emisión a 1,5  $\mu\text{m}$ , debido a una mayor eficiencia de los procesos de transferencia de energía al estar los iones lantánidos situados en entornos cristalinos de NaYF<sub>4</sub>.

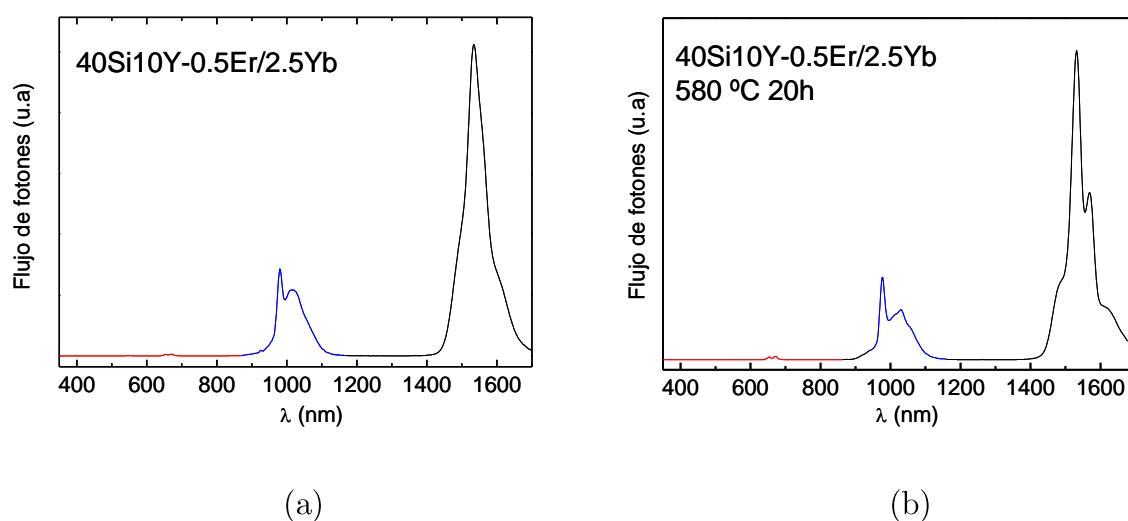


Figura 6.4.19: Espectros de emisión del vidrio 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y su vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 20 h, a partir de la excitación a 980 nm. Los espectros están normalizados a la emisión de 1,5  $\mu\text{m}$ .

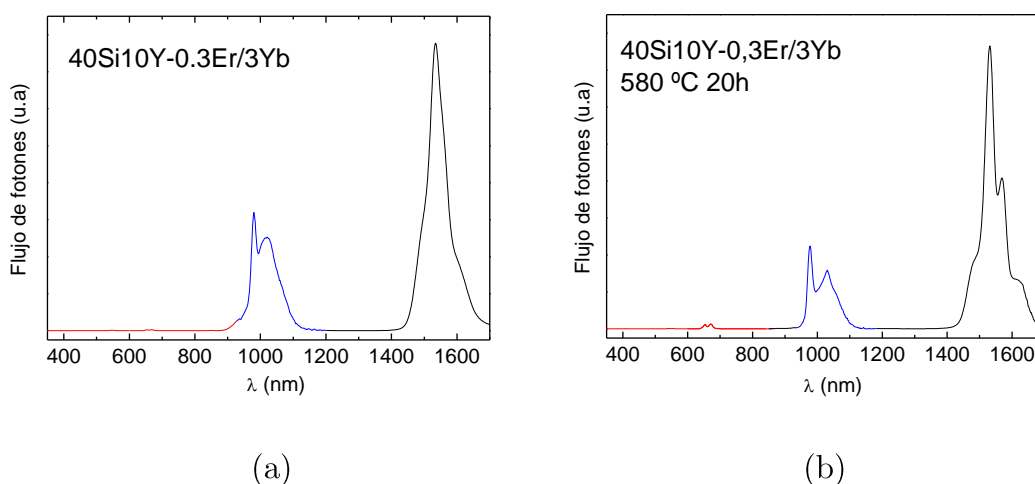


Figura 6.4.20: Espectros de emisión del vidrio 40Si10Y-0,3Er/3Yb y su vitrocerámico obtenido a 580 °C durante 20 h a partir de la excitación a 980 nm. Los espectros están normalizados a la emisión de 1,5  $\mu\text{m}$ .

#### 6.4.4. Conclusiones

Se han obtenido vitrocerámicos transparentes que contienen cristales de NaYF<sub>4</sub> menores de 12 nm, a partir de tratamientos térmicos a 560°C ( $\approx T_g + 30^\circ\text{C}$ ) y 580°C de tres vidrios de composición 40SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-18Na<sub>2</sub>O-7NaF-10YF<sub>3</sub> (% mol) dopados con 0,1% mol ErF<sub>3</sub>, 0,5% mol ErF<sub>3</sub>/2,5% mol YbF<sub>3</sub> y 0,3% mol ErF<sub>3</sub>/3% mol YbF<sub>3</sub>. El tamaño cristalino no varía de manera importante con el tiempo de tratamiento a 560 °C, manteniéndose entre 10 y 12 nm. El mecanismo de cristalización determinado por DSC que tiene lugar es similar al observado en anteriores vidrios, y no varía con la concentración de dopantes: Mecanismo de cristalización en volumen a partir de un número constante de núcleos, es decir, el número de núcleos es independiente de la velocidad de calentamiento. El crecimiento cristalino ocurre en dos dimensiones, con una tasa de crecimiento proporcional a  $\sqrt{t}$ , es decir, controlada por difusión.

A partir de la excitación óptica a 980 nm, el vidrio y vitrocerámicos sólo dopados con erbio, 40Si10Y-0,1Er presenta una emisión up-conversion predominante a 540 nm (color verde) y una emisión minoritaria a 670 nm (color rojo). La emisión en el verde es más intensa en los vitrocerámicos que en el vidrio precursor. En esta composición el mecanismo de up-conversion tiene lugar mediante un proceso de absorción del estado excitado, en el que se absorben dos fotones de 980 nm. Por el contrario, en las composiciones co-dopadas 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb, predomina una emisión up-conversion en el color rojo, frente a la emisión en el color verde. La emisión en el rojo es más intensa en los vitrocerámicos que en el vidrio y aumenta con la concentración de Yb<sup>3+</sup>. En estas composiciones co-dopadas el mecanismo de up-conversion tiene lugar mediante un proceso de transferencia de energía de los iones Yb<sup>3+</sup> a los iones Er<sup>3+</sup>.

Finalmente, se observa que la cristalización favorece la emisión en el visible (up-conversion) y la emisión a 1,5  $\mu\text{m}$  (característica de los iones Er<sup>3+</sup>) frente a la emisión resonante a 1  $\mu\text{m}$ .

### 6.4.5. Conclusions

Glass-ceramics containing NaYF<sub>4</sub> nano-crystals bellow 12 nm were obtained from heat treatments of three different glasses of composition 40SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-18Na<sub>2</sub>O-7NaF-10YF<sub>3</sub> (% mol) doped with 0,1% mol ErF<sub>3</sub>, 0,5% mol ErF<sub>3</sub>/2,5% mol YbF<sub>3</sub> and 0,3% mol ErF<sub>3</sub>/3% mol YbF<sub>3</sub>, at 560 °C ( $\approx T_g + 30^\circ\text{C}$ ), 580 °C and at 600 °C during 20 h, and from crystallisation kinetics at 560 °C. Crystal size does not vary significantly with time of treatment at 560 °C, keeping between 10-12 nm.

Crystallisation corresponds to a bulk crystallization mechanism with a constant number of nuclei (i.e. a well nucleated sample in which the number of nuclei is independent of the heating rate). Crystal growth occurs in two dimensions with a crystal size growth rate proportional to  $\sqrt{t}$  (diffusion controlled).

From the optical excitation at 980 nm, Er-doped composition, 40Si10Y-0,1Er, show a predominatly green up-conversion emission, at 540 nm, more intense in the glass-ceramics respect to the parent glass, and a minor red emission at 670 nm. Up-conversion mechanism in this composition takes place through an excited state absorption process, in which 2 photons are absorbed. On the other hand, in the co-doped compositions 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb and 40Si10Y-0,3Er/3Yb, a red up-conversion emission is predominant, more intense in the glass-ceramics respect to the parent glass and increasing with Yb<sup>3+</sup> concentration. Here, the up-conversion mechanism takes place through an energy transfer from Yb<sup>3+</sup> to Er<sup>3+</sup> ions.

Finally, the presence of crystals favours the visible emission (up-conversion) and IR emission at 1,5  $\mu\text{m}$  (characteristic of Er<sup>3+</sup> ions) respect to the resonance emission at 1  $\mu\text{m}$ .

### 6.4.6. Referencias

---

1. C.X. Li, Z.W. Quan, J. Yang, P.P. Yang, J. Lin: "Highly Uniform and Monodisperse  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm) Hexagonal Microprism Crystals: Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties", *Inorg. Chem.* 2007, 46. 6329–6337.

- 
2. G.Wang, W. Qin, J.Zhang, L.Wang, G.Wei, P. Zhu, R.Kim: “Controlled synthesis and luminescence properties from cubic to hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu and Yb/Tm) microcrystals”, J.Alloy.Comp., 2009, 475, 452–455.
  3. R.Chai, H.Lian, Z.Cheng, C.Zhang, Z.Hou, Z.Xu, J.Lin: “Preparation and characterization of upconversion luminescent NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er (Tm)/PS bulk transparent nanocomposites through in situ polymerization”, J. Coll.Interf.Sci., 2010, 345, 262–268.
  4. A. Santana-Alonso, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez: “Sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing Eu<sup>3+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals”, J., Non-Cryst. Solid., 2010, 356, 933-936.
  5. R.E Thoma, G.M Hebert, H. Insley, C.F Weaver: “Phase Equilibria in the System Sodium Fluoride-Yttrium Fluoride”, Inorg. Chem. 1963, 2, 1005.
  6. F.Liu, E.Ma, D. Chen, Y.Yu, Y. Wang. “Tunable Red-Green Upconversion Luminescence in Novel Transparent Glass Ceramics Containing Er: NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals”, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 20843-20846.
  7. X. Qiao, X. Fan, M.Wang: “Luminescence behavior of Er<sup>3+</sup> in glass ceramics containing BaF<sub>2</sub> nanocrystals”, Scripta Materialia, 2006, 55, 211–214.

## Capítulo 7

---

### Guias de onda



## Capítulo 7: Guías de onda

Una vez obtenidos los materiales y realizada su caracterización térmica y estructural se decidió poner en práctica una de las posibles aplicaciones, como son las guías de onda. Para ello, se escogió el vidrio 70Si7La-07Tm (Apartado 6.2.7) y su correspondiente vitrocerámico obtenido a 540 °C durante 100 h.

### 7.1. Medida del índice de refracción del material base

En primer lugar, se midió el índice de refracción del vidrio y vitrocerámico ( $n_0$ ) para evaluar el aumento en este parámetro después del tratamiento de intercambio iónico. La Fig.7.1 muestra la variación de índice de refracción en cada una de las longitudes de onda que proporciona el equipo COMPASSO, de acuerdo a lo descrito en el apartado 3.17 (Fig.3.25a)

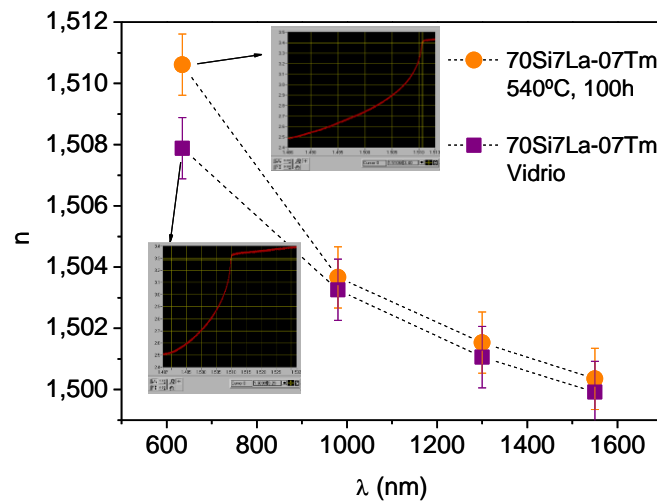


Figura 7.1: Índice de refracción del vidrio 70Si7La-07Tm y su vitrocerámico obtenido a 540 °C durante 100 h a diferentes longitudes de onda. Las gráficas obtenidas con el COMPASSO a 635 nm se muestran para cada material.

El vitrocerámico presenta unos valores ligeramente mayores que los del vidrio. La ecuación de Lorentz-Lorenz (Ec.7.1) relaciona el índice de refracción de un material con su densidad de acuerdo a:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha \rho \quad (7.1)$$

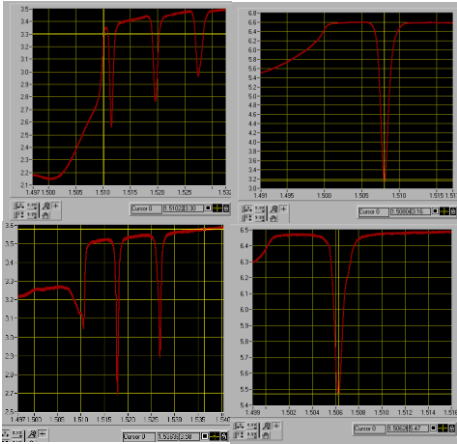
Donde  $\alpha$  es la polarizabilidad y  $\rho$  es la densidad. La presencia de cristales provoca un descenso en la densidad de los vitrocerámicos respecto a la del vidrio, principalmente asociado al cambio de composición de la matriz vítrea al incorporarse el flúor en la fase cristalina, lo que se traduce en un mayor índice de refracción.

7.2. Caracterización de las guías obtenidas

Tras el intercambio iónico del vidrio y el vitrocerámico en la disolución 98,5% mol  $\text{NaNO}_3$ /1.5% mol  $\text{AgNO}_3$  a  $325^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, ambos materiales tomaron un color ligeramente amarillo debido a la incorporación de  $\text{Ag}^+$  en su estructura. Se caracterizaron ambos materiales en el COMPASSO, obteniéndose el número de modos que se indica en la Tabla 7.1, caracterizados por su índice de refracción  $N_m$ , obtenidos de acuerdo a las gráficas que se muestran a la derecha de la misma Tabla, de acuerdo a lo descrito en el apartado 3.17.

Tabla 7.1: Índices de refracción de los modos ópticos detectados con el COMPASSO del vidrio 70Si7La-07Tm y su vitrocerámico obtenido a  $540^\circ\text{C}$  durante 100 h, con un intercambio iónico a  $325^\circ\text{C}$ , 30 min, en una disolución 1,5% molar de  $\text{AgNO}_3$ . Se muestran las gráficas obtenidas del vidrio (arriba) y del vitrocerámico (abajo) a 635 nm (izda.) y a 1550 nm (dcha.).

Modos ópticos	$\lambda$ (nm)			
	635	980	1300	1550
$N_m$ 70Si7La-07Tm $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	1,5122 1,5202 1,5271	1,5051 1,5172	1,5120	1,5080
Número de modos	3	2	1	1
$N_m$ 70Si7La-07Tm, 540 °C, 100 h $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	1,5269 1,5178 1,5106	1,5040 1,5160	1,5100	1,5030
Número de modos	3	2	1	1



Se observa un número mayor de modos a menores longitudes de onda, ya que la relación  $d/\lambda$ , es inversamente proporcional al número de modos soportados, siendo  $d$ , la profundidad de penetración del ión en la disolución del intercambio iónico, en este caso  $\text{Ag}^+$ . Cuanto mayor es la profundidad de penetración  $d$ , mayor es el número de modos que puede soportar la guía.



Con las condiciones de proceso indicadas se obtiene una guía monomodal en el infrarrojo, lo cual es muy buen resultado desde el punto de vista de las aplicaciones que se les pueden dar a estos materiales. Las fibras ópticas que se usan en la transmisión de datos a largas distancias deben ser monomodales alrededor de 1,5 micras de longitud de onda, ya que presentan valores bajos de atenuación de la intensidad de la señal a lo largo de la guía.

Los perfiles de índice de refracción a 635 nm (3 modos) de estos dos materiales se representan en la Fig.7.2. El perfil del vidrio se ha ajustado con una ecuación Gauss y el vitrocerámico con una ecuación de tipo super-Gauss.

De estos perfiles se han obtenido la profundidad de penetración  $d$  y el índice de refracción en la superficie. Con el valor de  $d$  es posible calcular el coeficiente de difusión  $D$  según:

$$d = 2\sqrt{Dt} \quad (7.2)$$

donde el coeficiente de difusión  $D$ , en este caso de los iones  $\text{Ag}^+$ , depende de la temperatura. Estos datos se muestran en la Tabla 7.2, donde  $n_0$  es el índice de refracción del vidrio o vitrocerámico (Fig.7.1),  $n_s$  es el índice superficial (tras el intercambio iónico), y  $\Delta n$  es la diferencia entre ellos. Se obtiene un mayor incremento de índice de refracción  $\Delta n$  en el vidrio que en el vitrocerámico, aunque están por debajo de 0,1 que es el valor encontrado en otros trabajos publicados para diferentes guías de onda [1,2].

Para aplicar estas guías en dispositivos up-conversion, es necesario un número mayor de modos en el visible para poder soportar la energía. Por tanto, para aumentar el número de modos a 635 nm se decidió desarrollar en el vitrocerámico el intercambio iónico a un tiempo más largo, 2h, conservando la misma temperatura (325 °C). Tras este nuevo tratamiento la muestra adquiere un color más amarillo que el que se observaba con 30 minutos de intercambio iónico. Además la muestra aparece agrietada, como muestra la micrografía de la Fig. 7.3.

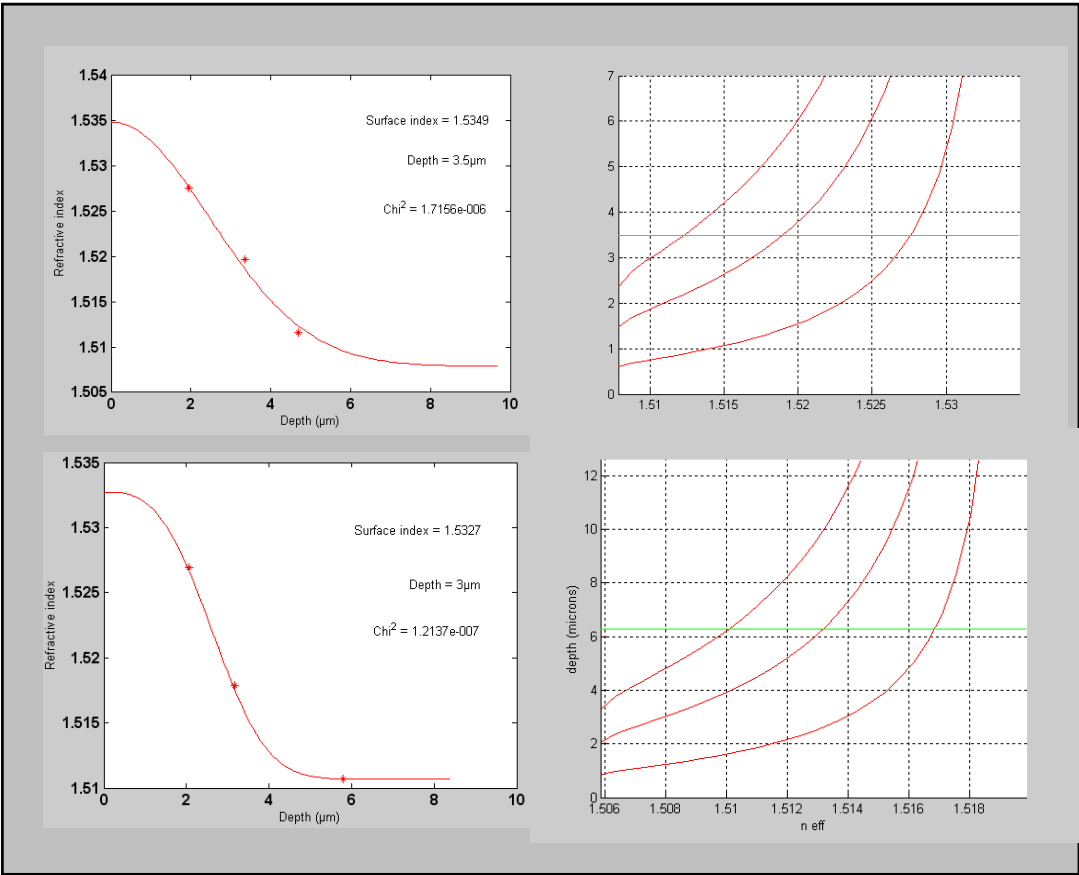


Figura 7.2: Perfiles de índice de refracción a 635 nm (izda.) y distribución de los modos a 635 nm (dcha.) en el vidrio 70Si7La-07Tm (arriba) y en su vitrocerámico (abajo) tras el intercambio iónico a 325 °C durante 30 min.

Tabla 7.2: Valores obtenidos a partir del perfil de índice de refracción a 635 nm en el vidrio 70Si7La-07Tm y vitrocerámico tras el intercambio iónico a 325 °C durante 30 min.

Parámetros	$n_0$ (635 nm) $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	$n_s$ $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	$\Delta n$	d ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\mu\text{m}/\text{s}$ ) $\cdot 10^{-3}$
70Si7La-07Tm	1,508	1,5349	0,027	3,5	1,25
70Si7La-07Tm (540 °C, 100 h)	1,511	1,5327	0,022	3,0	1,25

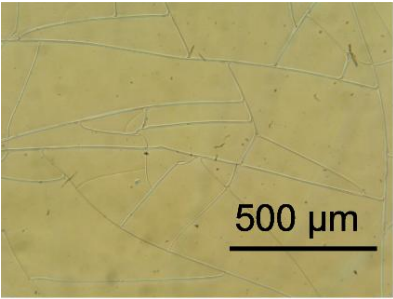
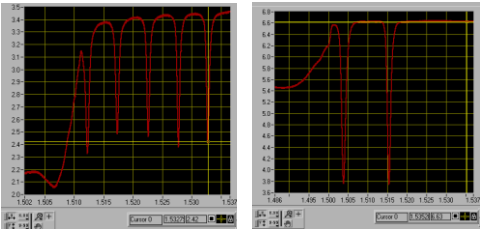


Figura 7.3: Microgrietas en la guía del vitrocerámico 70Si7La-07Tm tras el intercambio iónico a 325 °C durante 2 h.

A pesar de estas fracturas se decidió caracterizar esta guía. La Tabla 7.3 muestra los valores de los modos encontrados. Se ha incrementado el número de modos en todas las longitudes de onda respecto a los que presentaba la guía tras 30 minutos de intercambio iónico. Se observan 5 modos a 635 nm, frente a los 3 que se observaban en la guía anterior.

Tabla 7.3: Índices de refracción de los modos ópticos detectados con el COMPASSO del vitrocerámico 70Si7La-07Tm con un intercambio iónico a 325 °C, 2 h en una disolución 1,5%mol AgNO<sub>3</sub>. Se muestran las gráficas obtenidas a 635 nm (izda.) y a 1550 nm (dcha.)

Modos ópticos	$\lambda$ (nm)			
	635	980	1300	1550
$N_m$ 70Si7La-07Tm $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	1,5334	1,5070	1,5081	1,5040
	1,5283			
	1,5233			
	1,5173			
	1,5124			
Número de modos	5	3	2	2



El ajuste de los modos a 635 nm a partir de una curva super-Gauss y su distribución en la guía se representa en la Fig 7.4. Los valores de  $\Delta n$ ,  $d$  y  $D$  calculados a partir de este ajuste se muestran en la Tabla 7.4.

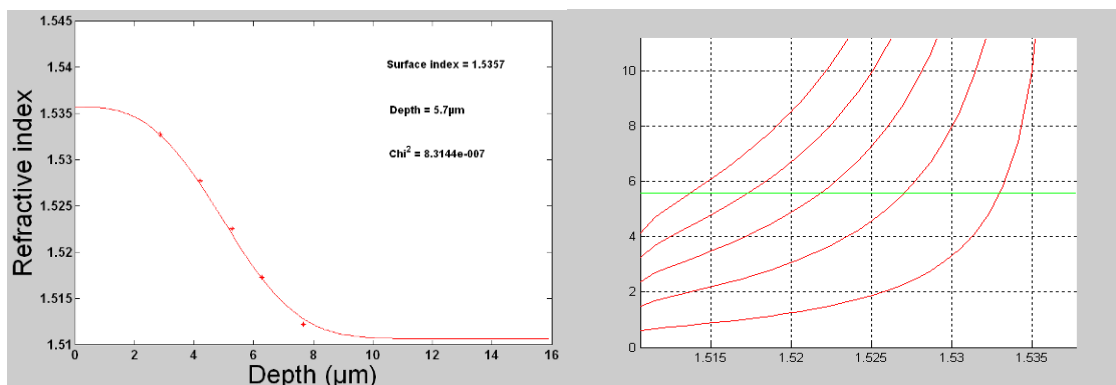


Figura 7.4: Perfiles de índice de refracción (izda) y distribución de los modos (dcha.) en el vitrocerámico 70Si7La-07Tm tras el intercambio iónico a 325 °C durante 2 h.

Tabla 7.4: Valores obtenidos a partir del perfil de índice de refracción en el vidrio 70Si7La-07Tm y vitrocerámico tras el intercambio iónico a 325 °C durante 2 h.

Parámetros	$n_0$ (635 nm) $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	$n_s$ $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	$\Delta n$	d (μm)	D (μm/s) · 10 <sup>-3</sup>
70Si7La-07Tm (540 °C, 100 h)	1,511	1,5357	0,025	5,7	1,13

A la vista de los resultados de la Tabla 7.2 y 7.4 se observa que efectivamente la profundidad de penetración aumenta con el tiempo de intercambio iónico, así como la diferencia de índices de refracción  $\Delta n$ , y el coeficiente D se mantiene muy similar. Por otro lado, se hace evidente que el cambio en índice de refracción sólo es dependiente de la concentración de  $Ag^+$  y no de las condiciones de temperatura y tiempo del intercambio iónico, como era de esperar. Sin embargo, los valores de  $\Delta n$  son bajos respecto a otros trabajos. En relación con esto, Houde y col.[3] observaron que la cantidad de  $Ag^+$  que se transfiere a un vidrio en el sistema  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$  expuesto a intercambio iónico  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$  es mayor que la cantidad de  $Na^+$  que pasa a la disolución, debido a la formación de coloides de Ag metálica. Estos coloides tienen dos efectos negativos: no contribuyen a aumentar el índice de refracción y dispersan mucho la luz, aumentando la atenuación y pueden introducir efectos secundarios como la absorción a 410 nm.

Desafortunadamente esta guía es inservible para cualquier aplicación óptica al presentar grietas. Por tanto, lo ideal sería obtener el tiempo óptimo de duración del intercambio iónico, superior a 30 min que proporcione el mayor número de modos posible a 635 nm sin fracturar el material, o también se

podría intentar de aumentar la concentración de  $\text{Ag}^+$  en la disolución  $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$ . Este ensayo ha servido, por tanto, de punto de partida para establecer unas condiciones óptimas para el intercambio iónico.

### 7.3. Medida de la atenuación

Se ha medido la atenuación de la intensidad de luz a 635 nm de las guías desarrolladas a partir del intercambio iónico a 325 °C durante 30 min del vidrio 70Si7La-07Tm y su vitrocerámico (540 °C, 100 h), obteniéndose pérdidas de 0,9 dB/cm en la guía del vidrio y 1,5 dB/cm en la guía del vitrocerámico. Estos valores son altos respecto a otros valores encontrados en la literatura [4,5] que varían entre 0,3-0,8 dB/cm. Como ya se ha comentado, uno de los motivos puede ser la presencia de partículas de  $\text{Ag}^0$ , que es confirmada por el color amarillo de la muestra. En el vitrocerámico la atenuación es aún más acusada, principalmente debido a la dispersión que pueden producir los cristales. Esto indica, que el tamaño de estos cristales (12 nm, Fig.6.2.21b) es ya elevado para este tipo de aplicaciones. Generalmente los cristales entre 5-10 nm no producen dispersión.

### 7.4. Perfil de tensiones en la guía del vitrocerámico 70Si7La-07Tm obtenida a 325 °C durante 2 h de intercambio iónico

Para dar una explicación a la aparición de grietas en esta guía se decidió hacer un estudio de la influencia del intercambio  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  en este material.

#### 7.4.1. Difracción de rayos-X

Con el fin de determinar si dentro de la zona donde queda confinada la luz (profundidad de penetración  $d = 3 \mu\text{m}$ ) existen cristales de  $\text{NaLaF}_4$  o no, se ha llevado a cabo difracción de rayos-x de ángulo rasante. Tanto el vitrocerámico original (sin intercambio iónico) como la guía obtenida tras 2 h de intercambio no muestran presencia de cristales en la superficie. Esto está de acuerdo con un mecanismo de cristalización en masa (no superficial) observado en vitrocerámicos como 55Si10La y 70Si7LaK. Además, la fracción cristalina de estos vitrocerámicos es muy baja, siempre por debajo del 7 %, por lo que es muy difícil encontrar cristales en la superficie.

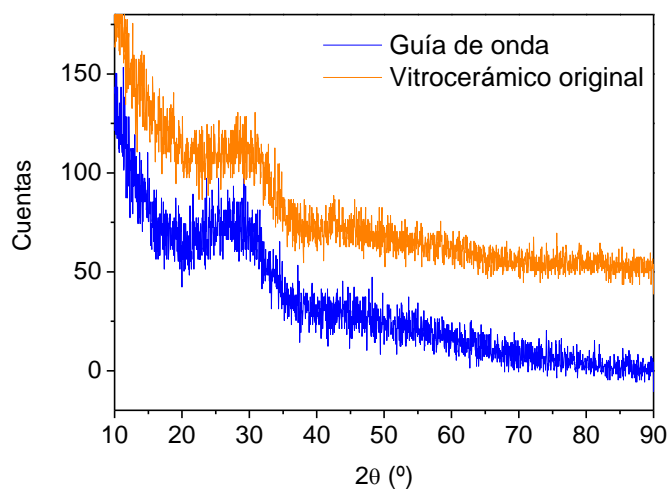


Figura 7.5: Difractogramas de rayos-X de ángulo rasante del vidrocerámico 70Si7La-07Tm obtenido a 540 °C durante 100 h y de la guía de onda tras intercambio iónico a 325 °C durante 2 horas.

#### 7.4.2. Perfil de concentraciones

A partir del análisis químico (% peso) en profundidad de la sección transversal de la guía llevado a cabo por SEM (Fig.4.12), se ha representado el perfil de concentraciones de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig.7.6), donde se observa, como es de esperar, que en la superficie (valores de profundidad bajos) es mayor la cantidad de  $\text{Ag}_2\text{O}$  que de  $\text{Na}_2\text{O}$  como consecuencia del intercambio iónico  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ , y a medida que profundizamos en el material, la cantidad de  $\text{Ag}_2\text{O}$  va disminuyendo.

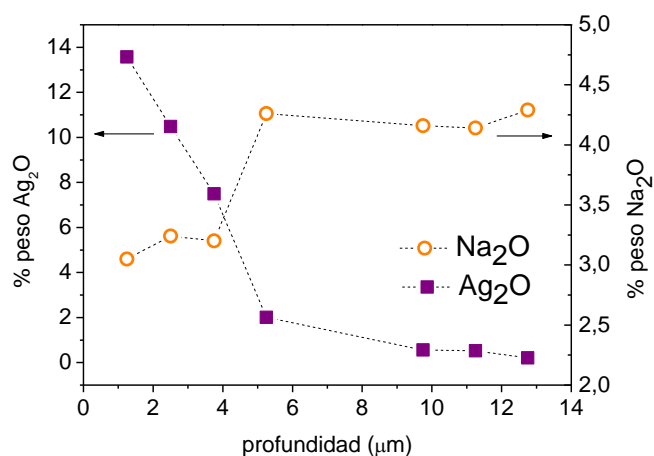


Figura 7.6: Concentración de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  en función de la profundidad en la guía del vidrocerámico 70Si7La-07Tm con 2 h de intercambio iónico a 325 °C.

### 7.4.3. Perfil de tensiones

El intercambio iónico  $A^+ \leftrightarrow B^+$  produce cambios en el volumen molar del material. La deformación  $\varepsilon$  (Ec.7.3) se genera por dos factores: (1) El cambio de composición al difundir determinados elementos produce cambios en el coeficiente de expansión térmica, y (2) el diferente radio iónico de los iones que se intercambian. Cada uno de estos factores lleva asociado una deformación,  $\varepsilon_T$  y  $\varepsilon_I$  respectivamente, y la deformación  $\varepsilon$  es la suma de estas dos componentes:

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_I \quad (7.3)$$

Para el cálculo de la distribución de tensiones se aproxima  $\varepsilon \approx \varepsilon_I$ , ya que la expansión del material debida al aumento de volumen es mucho mayor que la contracción producida por el cambio de coeficiente de dilatación. La deformación  $\varepsilon_I$  viene dada por:

$$\varepsilon_I = \frac{1}{3V} [\beta_{Ag} (C_{Ag} - C_{Ag}^0) + \beta_{Na} (C_{Na} - C_{Na}^0)] \quad (7.4)$$

donde  $V$  es el volumen molar del vitrocerámico,  $\beta_{Ag}$  y  $\beta_{Na}$  son los volúmenes molares del  $Ag_2O$  y  $Na_2O$ , respectivamente, y  $C_{Ag}$  y  $C_{Na}$  son las concentraciones molares de  $Ag_2O$  y  $Na_2O$ , respectivamente, obtenidas de los análisis EDX en línea (Fig.4.12), que se desarrollaron en esta guía (Tabla 7.5).

Se ha calculado el valor de  $\varepsilon_I$  en cada una de las líneas analizadas en el perfil, y se ha calculado la tensión  $\sigma$ , que viene dada como:

$$\sigma = \frac{E}{1-\mu} \varepsilon_I \quad (7.5)$$

donde  $E$  y  $\mu$  son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson, respectivamente. Se han tomado valores genéricos de vidrios de borosilicato (vidrio BK7 de Schott),  $E = 8 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$  y  $\mu = 0,21$ . Finalmente, se obtiene el perfil de tensiones generado en la profundidad de la guía, y que se muestra en la Fig. 7.7. Se obtienen valores negativos de tensión que van disminuyendo conforme se profundiza, por lo que el material está sometido a tensiones a tracción que provocan las grietas.

Tabla 7.5: Análisis EDX de cada línea de la Fig.4.14.

	% peso						
Línea	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Ag <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	3,05	7,50	50,29	3,91	13,57	20,51	1,17
2	3,24	6,97	51,08	6,19	10,48	20,97	1,08
3	3,20	7,77	51,49	7,90	7,49	21,52	0,63
4	4,26	8,23	54,32	8,73	2,01	21,26	1,18
5	4,17	8,12	55,52	9,68	0,22	22,23	0,06
6	3,88	7,14	53,99	10,04	0,51	23,52	0,92
7	4,16	7,81	54,44	9,84	0,56	22,29	0,88
8	4,50	7,79	53,77	9,60	0,06	22,80	1,49
9	4,14	6,77	53,21	9,26	0,52	21,21	4,89
10	4,29	5,96	55,42	9,56	0,21	22,98	1,57

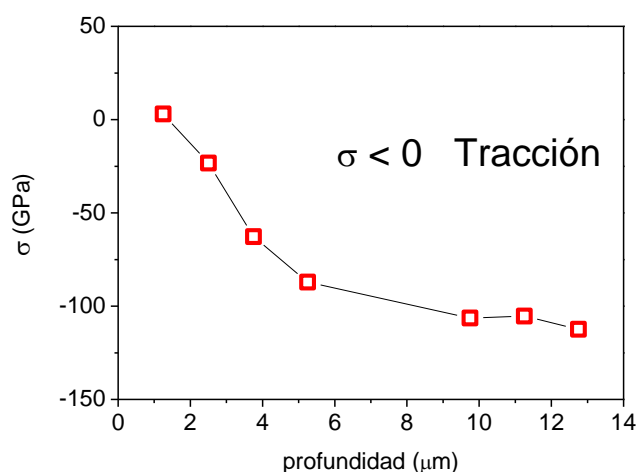


Figura 7.7: Perfil de tensiones con la profundidad de la guía del vitrocerámico 70Si7La-07Tm con 2 h de intercambio iónico a 325 °C.

Si bien se ha descartado la influencia de la deformación producida por la diferencia entre coeficientes de expansión térmica ( $\alpha$ ),  $\epsilon_T$  en la Ec.7.3, sí se ha llevado a cabo un perfil de este coeficiente, que apoye este resultado. Para ello se ha calculado el  $\alpha$  de cada línea analizada en el SEM, de acuerdo a la ecuación:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i \cdot c_i \quad (7.6)$$



donde  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión térmica de cada uno de los componentes del vidrio y  $c_i$  su concentración en %mol, obtenida a partir de los análisis EDX en línea. El perfil de coeficiente de expansión térmica en la profundidad de la guía se representa en la Fig.7.8.

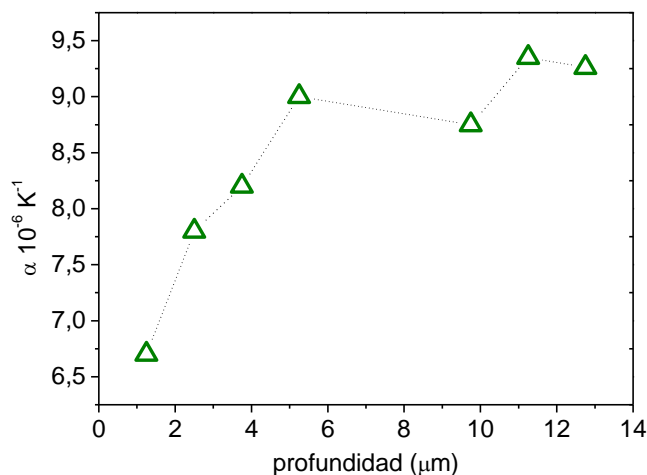


Figura 7.8: Variación del coeficiente de expansión térmica  $\alpha$  con la profundidad de la guía del vitrocerámico 70Si7La-07Tm con 2 h de intercambio iónico a 325 °C.

Un mayor valor de  $\alpha$  en las zonas más profundas indica una mayor dilatación en estas zonas respecto a las más superficiales, lo que genera tensiones a compresión durante el calentamiento. Análogamente, durante el enfriamiento de la muestra las zonas más profundas se contraen más que las más superficiales y se generan tensiones a tracción. Por tanto, las fracturas que se ven en la muestra se han producido durante el enfriamiento. Brandenburg [6] también observó la aparición de microgrietas al intercambiar  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$  en vidrios comerciales.

## 7.5. Conclusiones

Se ha llevado a cabo el intercambio iónico  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  del vidrio y el vitrocerámico 70Si7La-07Tm en una disolución 98,5% mol  $\text{NaNO}_3$ /1.5% mol  $\text{AgNO}_3$  a 325°C durante 30 minutos con el fin de obtener guías de onda planares. Ambos materiales presentan 3 modos ópticos a 635 nm y un único modo a 1300 y 1550 nm, siendo esto último especialmente interesante, ya que coincide con la ventana dedicada a la transmisión de datos a largas distancias.

A partir de los perfiles de índice de refracción, se ha cuantificado el incremento de éste  $\Delta n$  tras el intercambio iónico, siendo algo mayor en el vidrio que en el vitrocerámico, aunque están por debajo de los valores encontrados en otros trabajos. Es necesario un número mayor de modos en el visible (635 nm) para la aplicación en dispositivos up-conversion.

Un aumento en el tiempo de intercambio iónico hasta 2 h a 325 °C en el vitrocerámico, con el fin de aumentar el número de modos, da lugar a un agrietamiento superficial de la muestra, que la hacen inservible para cualquier aplicación óptica. No obstante, el aumento del tiempo de intercambio iónico es efectivo y el número de modos a 635 nm aumenta de 3 a 5. Por tanto, como trabajo futuro se propone desarrollar nuevos intercambios iónicos entre 30 y 120 minutos, que proporcionen el mayor número de modos posibles a 635 nm sin fracturar el material, y /o guías monomodales en el infrarrojo. El análisis del perfil de tensiones en la guía del vitrocerámico indica que el material está sometido a tensiones a tracción durante el enfriamiento, siendo esta la causa de la formación de las grietas.

La atenuación de la luz a 635 nm en el vidrio y vitrocerámico sometidos a intercambio iónico a 325°C durante 30 minutos es de 0,9 y 1,5 dB/cm, los cuales son mayores respecto a los encontrados en otros trabajos. La mayor atenuación en el vitrocerámico puede ser debida a la dispersión causada por los nanocristales. La dispersión producida por la formación de coloides de  $\text{Ag}^0$  también puede ser una de las causas de la atenuación.

## 7.6. Conclusions

$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  ion exchange has been developed in the 70Si7La-07Tm glass and glass-ceramic in the 98,5% mol  $\text{NaNO}_3$ /1.5% mol  $\text{AgNO}_3$  molten salt solution at 325 °C during 30 minutes. Both materials show 3 optical modes at 635 nm and one mode at 1330 and 1550 nm, which is a good result from the point of view of the long distances data transmission in the third telecommunications band (from 1300 to 1600 nm).

From the refractive index profile, the increase of refractive index  $\Delta n$  has been calculated, being slightly higher in the glass than in the glass-ceramic, and lower than previous works.

For up-conversion applications, a higher number of optical modes in the visible range (635 nm) is required. Hence, an increase of the time of ion exchange process up to 2 h (325 °C) was developed in the glass-ceramic. The obtained waveguide exhibits fractures, which make it useless for any optical application. However, the increase of time of ion exchange process was effective, and the number of optical modes at 635 nm increased from 3 to 5. As future work, new ion exchange processes will be developed between 30 and 120 minutes, avoiding the formation of fractures in the waveguides and reaching a high number of optical modes in the visible and/or monomode waveguides in the infrared range.

An attenuation coefficient of 0,9 and  $1,5 \pm 0.2$  dB/cm at 632.8 nm was measured at 635 nm in the glass and glass-ceramic waveguides obtained at 325 °C during 30 minutes, respectively, which are slightly higher respect to values in previous works. This can be due to the presence of  $\text{Ag}^0$  clusters and in the case of the glass-ceramic, because of the presence of nano-crystals, giving rise to scattering effects.

From the stress profile in the glass-ceramic waveguide obtained at 325 °C during 2 h, it is calculated that this material is under tension stresses during the cooling, responsible of the fractures formation.

## 7.7. Referencias

- 
1. A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, P.G. Kazansky: "Optical waveguides in electrooptical nanophase glass-ceramics", *Mater.Lett.*, 2004, 58 1231– 1233.
  2. F. Rehouma and K. E. Aiadi: "Glasses for ion-exchange technology", *Int. J. Comm.*, 2008, 1, 148-155.
  3. S.N. Houde, B-L Walter: McIntyre: "Dependence of the refractive index on silver concentration in gradient-index glass", *J. Non-Cryst. Sol.*, 1989, 107, 316-322.
  4. G.C. Righini, S. Pelli, M. Brenci, M. Ferrari, C. Duverger, M. Montagna, R. Dall'Igna: "Active optical waveguides based on Er- and Er/Yb-doped silicate glasses", *J. Non-Cryst.Sol.*, 2001, 284, 223-229.

5. S. Berneschi, S. Soria, G.C. Righini, G. Alombert-Goget, A. Chiappini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S.N.B. Bhaktha, B. Boulard, C. Duverger Arfuso, S. Turrell: “Rare-earth-activated glass–ceramic waveguides”, *Opt. Mater.*, 2010, 32, 1644-1647.

6. A. Brandenburg: “Stress in Ion exchanged Glass waveguides”, *J. Lightwave Tech*, 1986, 4, 10.

## Capítulo 8

---

### Conclusiones



## Capítulo 8. Conclusiones generales

En esta Tesis Doctoral se han obtenido y caracterizado tres vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$ : 55Si10La, 70Si7La y 70Si7LaK, y un vidrio que contiene  $\text{YF}_3$ , 40Si10Y. A partir de tratamientos térmicos del vidrio a temperaturas muy próximas al  $T_g$ , en cada una de estas composiciones, se han obtenido vitrocerámicos transparentes y monofásicos con un tamaño de cristal menor de 30 nm, en todos los casos. El diseño de estas cuatro composiciones ha permitido obtener la desvitrificación de diferentes fases de fluoruro:  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaLaF}_4$ ,  $\text{KLaF}_4$  y  $\text{NaYF}_4$ , respectivamente. La fracción cristalina está limitada por el contenido en flúor y es en todos los vitrocerámicos inferior al 7 % peso.

El vidrio 55Si10La presenta la estructura vítrea más rígida de los tres vidrios con  $\text{LaF}_3$  estudiados, se comporta como un vidrio fuerte desde el punto de vista de la viscosidad. Es un vidrio separado en fases, en el que se han formado zonas enriquecidas en lantano, sílice y flúor. El tamaño de los cristales de  $\text{LaF}_3$  llega a estabilizarse con el tiempo de tratamiento a 620 °C a 9 nm.

El vidrio 70Si7La, contiene álcali mixto, presentando valores de  $T_g$ ,  $T_d$  y viscosidad menores de lo esperado por su alto contenido en sílice. A diferencia de la composición anterior, las micrografías TEM del vidrio de partida no indican la presencia de separación de fases. Además, esta composición presenta una más baja tasa de nucleación que se traduce en una menor fracción cristalina lo que ha impedido el estudio de la cristalización por DSC. La fase que cristaliza en esta composición es el  $\text{NaLaF}_4$ . Un mayor contenido en sílice que en el vidrio 55Si10La corresponde a una red vítrea más polimerizada, y los iones  $\text{Na}^+$  tienden a compensar la carga en los tetraedros de  $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$ , de menor energía de enlace que Si-O-Na, lo que facilita su incorporación a la estructura cristalina. Además, la menor viscosidad y  $T_g$  del vidrio 70Si7La, frente al 55Si10La favorece la difusión del sodio en la fase cristalina. Por otro lado, la menor cantidad de lantano en el vidrio 70Si7La comparado con el vidrio 55Si10La provoca que el sodio forme parte de la fase cristalina como  $\text{NaLaF}_4$ , en lugar de  $\text{LaF}_3$ . La variación de tamaño de cristal a 520 °C es muy leve, aumentando 2 nm desde 5 a 90 h, manteniéndose por debajo de los 15 nm.

El vidrio 70Si7LaK mantiene un comportamiento intermedio entre los dos vidrios anteriores en cuanto a la viscosidad, energía de activación  $E_a$  y fragilidad cinética. Este vidrio tampoco presenta separación de fases. Se han obtenido vitrocerámicos transparentes en tratamientos a 580 °C, que contienen nanocristales de  $\alpha$ -KLaF<sub>4</sub>, cuyo tamaño es prácticamente constante (8 nm) con el tiempo de tratamiento. En tratamientos térmicos a 600 y 660 °C durante 60 h tiene lugar la cristalización adicional de  $\beta$ -KLaF<sub>4</sub>.

La caracterización por técnicas de microscopía TEM, DSC y de RMN de <sup>19</sup>F, principalmente, ha definido el mecanismo de cristalización en estos tres vidrios. Se distingue entre vidrios separados en fases inicialmente, como el 55Si10La, y vidrios no separados, como 70Si7La y 70Si7LaK.

Para el primer caso, las zonas de separación de fases se han formado durante el enfriamiento del vidrio, y están enriquecidas en La y F, además de Si y O. Con el tratamiento térmico, los cristales de (LaF<sub>3</sub>) crecen dentro de estas regiones, y su crecimiento queda limitado por un exceso de sílice, por lo que su tamaño está limitado por el tamaño de la separación de fases precedente. El volumen de la separación de fases que no es ocupado por los cristales es rellenado principalmente por un exceso de sílice, formando una barrera difusional que congela el crecimiento cristalino, de ahí que el tamaño cristalino se estabilice con el tiempo.

El segundo caso, en el que el vidrio precursor no está separado inicialmente, durante el tratamiento térmico se induce una separación de fases, como etapa previa a la cristalización de los cristales de fluoruro (NaLaF<sub>4</sub> y KLaF<sub>4</sub>). El enriquecimiento en sílice alrededor de los cristales con el transcurso de la cristalización, induce un aumento de la viscosidad en la interfase vidrio-cristal, que limita el crecimiento cristalino.

No obstante, en ambos casos, se ha detectado a partir de RMN de <sup>19</sup>F que una importante proporción de F se encuentra formando enlaces La-F en los vidrios de partida, los cuales actúan como precursores de los cristales de fluoruro correspondientes, demostrándose además que existe difusión de flúor desde la matriz vítrea hasta los cristales.

En los vidrios 55Si10La y 70Si7LaK, el estudio de la cristalización por DSC concluye un mecanismo de cristalización en volumen, a partir de un



número constante de núcleos, independiente de la velocidad de calentamiento. El crecimiento cristalino ocurre en dos dimensiones, y con una tasa de crecimiento proporcional a  $\sqrt{t}$ , es decir, controlada por difusión.

La Fig. 8.1 representa un esquema del mecanismo de cristalización.

La caracterización por EELS y EFTEM ha sido decisiva para la confirmación de la formación de la barrera de sílice alrededor de los cristales. Otras técnicas como la viscosimetría, soportan el mecanismo propuesto. Por tanto, en esta tesis se aportan resultados experimentales, que pueden ser utilizados para una modificación de la teoría de nucleación y crecimiento cristalino, que considere la evolución y el cambio de composición en la interfase vidrio-cristal en función del tiempo, y el consiguiente cambio de viscosidad en esta zona.

Una vez comprendido el mecanismo de nano-cristalización, se han dopado las composiciones anteriores con iones lantánidos, con el fin de obtener propiedades luminiscentes, principalmente emisión up-conversion.

La adición de estos dopantes modifica la estructura del vidrio, ya que: (1) Se retiene más flúor en las composiciones dopadas respecto a las no dopadas; (2) Existe un aporte extra de oxígenos al añadir los iones lantánidos en su forma de óxido; (3) Los iones lantánidos dopantes pueden participar en la red vítrea de una manera similar al  $\text{Al}^{3+}$ , y debido a su radio más grande tienen una energía de enlace menor con el oxígeno, lo que contribuye a crear una estructura menos rígida a altas temperaturas; (4) Se modifica la extensión de la separación de fases presente en el vidrio. En general, se ha observado que se produce un retraso en la cristalización con la adición de iones dopantes en los tres vidrios que contienen  $\text{LaF}_3$ , que viene apoyado por un ligero aumento de la energía de activación del proceso de nucleación y crecimiento cristalino.

Las medidas de emisión a partir de la excitación a 488 nm de los vidrios y vitrocerámicos 55Si10La, 70Si7La y 70Si7LaK, dopados con  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  confirman la distribución de los iones lantánidos entre la matriz vítrea y los cristales de fluoruro, ya que los vitrocerámicos muestran unas bandas de emisión mucho más estrechas que las que aparecen en los vidrios. Los análisis de EXAFS del vidrio y vitrocerámicos 55Si10La-1Tm la distribución de los iones  $\text{Tm}^{3+}$

entre matriz vítrea y cristales de  $\text{LaF}_3$ , y la mayor tendencia a la separación de fases La-F, respecto al vidrio y vitrocerámico no dopado.

En las composiciones dopadas con  $\text{Tm}^{3+}$ , 55Si10La-1Tm y 70Si7La-07Tm, se obtiene emisión up-conversion en el intervalo del color azul, a 455 y 480 nm a partir de la excitación a 790 nm, en el que participan 2 fotones, y que es más intensa en los vitrocerámicos que en los vidrios, consecuencia de la localización parcial de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  en la fase cristalina. La adición de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en el vidrio 55Si10La-05Eu aporta más evidencias de la inclusión de iones lantánidos en la fase cristalina. Por un lado, su espectro de emisión revela bandas características de entornos de  $\text{LaF}_3$  en el vitrocerámico, no presentes en el vidrio, y parte del  $\text{Eu}^{3+}$  se reduce a  $\text{Eu}^{2+}$  al estar en un entorno de flúor en el vitrocerámico. El vidrio codopado 70Si7La-Tm/Yb aumenta la emisión en el azul a 480 nm respecto a la de 455 nm, al excitarlo a 790 nm. En el vidrio y vitrocerámico codopados 70Si7LaK-Tm/Yb se ha obtenido emisión up-conversion en el azul a partir de la excitación a los iones  $\text{Yb}^{3+}$  a 980 nm, mediante un mecanismo de transferencia de energía entre ambos iones, en el que se absorben 2 fotones. No se han observado diferencias importantes en las medidas de luminiscencia que indiquen que parte de los iones lantánidos se han incorporado a la fase cristalina en esta composición. También se ha dopado esta composición con iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ , 70Si7LaK-Eu/Yb, obteniéndose emisión en el verde, amarillo y naranja, a partir de la excitación a los iones  $\text{Yb}^{3+}$  a 980 nm.

De esta serie de composiciones, es destacable la diferencia de intensidad de emisión upconversion entre el vitrocerámico y vidrio 70Si7La-07Tm, que ha motivado la preparación de guías de onda a partir de estos materiales. En el caso de las composiciones co-dopadas, el hecho de haber verificado un proceso de transferencia de energía entre los iones  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  induce a continuar con nuevos tratamiento térmicos e incluir estos codopados en nuevas composiciones.

A partir del vidrio que contiene  $\text{YF}_3$ , 40Si10Y, se han obtenido tres vidrios dopados 40Si10Y-01Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb. El  $\text{Er}^{3+}$  presenta una banda de emisión a 1,5  $\mu\text{m}$ , que corresponde a una ventana del espectro con una atenuación muy baja, y que se usa en la transmisión de datos a larga distancia. En esta composición, se observa un efecto nucleante con la

adición de dopantes que disminuye la energía de activación de cristalización???. Se han obtenido vitrocerámicos transparentes que contienen cristales de  $\text{NaYF}_4$  menores de 12 nm, a partir de tratamientos térmicos de los tres vidrios a 560 °C ( $\approx T_g + 30^\circ\text{C}$ ) y 580 °C. El tamaño cristalino no varía con el tiempo de tratamiento a 560 °C, manteniéndose entre 8 y 12 nm, lo que induce a pensar en un mecanismo de cristalización similar al observado en anteriores vidrios, y que no varía con la concentración de dopantes.

A partir de la excitación óptica a 980 nm, el vidrio y vitrocerámicos 40Si10Y-0,1Er presentan una emisión up-conversion predominante a 540 nm (color verde) y una emisión minoritaria a 670 nm (color rojo), siendo más intensa en los vitrocerámicos que en el vidrio precursor. El mecanismo de up-conversion tiene lugar mediante un proceso de absorción del estado excitado, en el que se absorben dos fotones. Por el contrario, en las composiciones co-dopadas 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb, predomina una emisión up-conversion en el color rojo, frente a la emisión en el color verde, siendo más intensa en los vitrocerámicos que en el vidrio precursor. El mecanismo de up-conversion tiene lugar mediante un proceso de transferencia de energía de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  a los iones  $\text{Er}^{3+}$ .

Los resultados de la caracterización óptica de esta serie de vidrios y vitrocerámicos dopados son muy prometedores, ya que se ha observado una dependencia de la emisión up-conversion con la incorporación de los iones dopantes en la fase cristalina y con la concentración de los mismos.

El primer experimento orientado a las aplicaciones de estos materiales ha estado orientado a la producción de guías de onda. Se ha llevado a cabo el intercambio iónico  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  del vidrio y el vitrocerámico 70Si7La-07Tm con el fin de obtener guías de onda planares. Ambos materiales presentan 3 modos ópticos a 635 nm y un único modo a 1300 y 1550 nm. Un mayor tiempo de intercambio, de 2 h, produce grietas en la muestra de vitrocerámico. No obstante, el número de modos a 635 nm ha aumentado de 3 a 5. El análisis del perfil de tensiones en la guía del vitrocerámico indica que el material está sometido a tensiones a tracción durante el enfriamiento, siendo esta la causa de la formación de las grietas. Por tanto, como trabajo futuro se propone desarrollar nuevos tratamientos de intercambio iónico que proporcionen el

mayor número de modos posibles a 635 nm sin fracturar el material, y /o guías monomodales en el infrarrojo.

La atenuación de la luz a 635 nm en el vidrio y vitrocerámico sometidos a intercambio iónico a 325°C durante 30 minutos es de 0,9 y 1,5 dB/cm, respectivamente, los cuales son mayores respecto a los encontrados en otros trabajos, debido principalmente a la dispersión causada por los nano-cristales y por la formación de cluster de  $\text{Ag}^0$ .

Este trabajo de Tesis doctoral ha abierto una nueva línea de investigación que ofrece muchas posibilidades, como son los nano-vitrocerámicos que contienen cristales de fluoruros, ya que se pueden diseñar nuevas composiciones, en función de la fase cristalina que se desee, y doparla con los iones lantánidos apropiados para cada aplicación óptica. Los mecanismos de cristalización siguen abiertos a su estudio, principalmente en lo que a la separación de fases presente en el vidrio precursor se refiere. La influencia que ejercen los iones de tierras raras en la estructura de los vidrios y en la cristalización de fases de fluoruro debe seguir siendo estudiada.

En un trabajo futuro se plantea el diseño de composiciones donde cristalicen nuevas fases de fluoruro como  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$  y  $\text{NaLuF}_4$ , ya que son fases en las que el ión dopante se localiza en sitios cristalográficos diferentes, y son de esperar unas buenas propiedades luminiscentes.

## 8.1. General conclusions

In this PhD Thesis, three  $\text{LaF}_3$ -containing glasses, 55Si10La, 70Si7La and 70Si7LaK, and one  $\text{YF}_3$ -containing glass, 40Si10Y were obtained. From heat treatments of the parent glasses at temperatures close to the  $T_g$ , transparent glass-ceramics were prepared, with crystal size below 30 nm. The design of those four compositions has allowed obtaining the devitrification of four different crystalline phases:  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NaLaF}_4$ ,  $\text{KLaF}_4$  y  $\text{NaYF}_4$ , respectively. Crystalline fraction is limited by the fluorine content, and is, in all the compositions, below 7 % weight.

55Si10La glass shows the most rigid glassy structure respect to the other studied  $\text{LaF}_3$ -containing glasses. It behaves as a *strong glass*. It is phase separated, containing La, F and Si- enriched regions. Crystal size of  $\text{LaF}_3$  crystals stabilizes with time of treatment at 620 °C up to 9 nm.

70Si7La is a *mixed alkali* glass, showing values of  $T_g$ ,  $T_R$  and viscosity lower than expected from its high silica content. Moreover, it presents a low crystallisation kinetic. This glass is not phase separated, contrary to the previous one. The crystalline phase in this composition is  $\text{NaLaF}_4$ . Higher  $\text{SiO}_2$  content gives rise to a glass network with a higher degree of polymerization, thus less  $\text{Na}^+$  ions are involved in the charge compensation of non-bridging oxygens in  $\text{SiO}_4$  groups. Therefore, more sodium ions are available for the charge compensation of  $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$  tetrahedra, being more weakly bonded than in Si-O-Na bonds, hence sodium ions mobility is expected to be larger in glass composition with higher  $\text{SiO}_2$  content. The mixed-alkali effect is likely contributing to decrease both  $T_g$  and viscosity at the temperature of glass-ceramic processing, thus facilitating the incorporation of sodium into the crystalline phase. On the other hand, the lower amount of lanthanum in the 70Si7La glass could provoke sodium to take part in the crystallization of  $\text{NaLaF}_4$  phase instead of  $\text{LaF}_3$  one. Crystal size variation is very small, 2 nm from 5 to 90 h, keeping below 15 nm.

70Si7LaK glass shows an intermediate behaviour between previous glasses, concerning viscosity, activation energy for viscous flow  $E_\eta$  and kinetic fragility. This glass is not phase separated. Transparent glass-ceramics, containing  $\alpha$ -

$\text{KLaF}_4$  crystals were obtained from heat treatments at 580 °C, which size is practically constant with time, at 8 nm. Heat treatments at higher temperatures 600 and 660 °C during 60 h lead to the additional crystallisation of  $\beta\text{-KLaF}_4$ .

Characterisation through TEM techniques, DSC and  $^{19}\text{F}$  NMR, mainly, has confirmed the crystallisation mechanism in the three  $\text{LaF}_3$  -containing glasses, which is divided in phase separated (55Si10La), and non-phase separated glasses (70Si7La and 70Si7LaK).

For the first assumption, phase separation regions are rich in lanthanum and silicon. Further thermal treatment of the glass results in the growth of  $\text{LaF}_3$  crystals inside the droplets, and the crystal size is limited by the size of the precedent droplets. Silicon redistributes itself around the crystals forming a shell, which then inhibits further crystal growth.

In a non-phase-separated parent glass fluorides precipitate from a homogeneous glass. The silica enrichment around the formed crystals induces an increase of viscosity, which limits further crystal growth.

Nevertheless, as mentioned in the introduction, in both types of glass, La-F bonds (presumably in the phase-separated droplets) are already present in the parent glasses, and F diffusion from the glass matrix to the crystal has been demonstrated in both cases.

The DSC curves of 55Si10La and 70Si7LaK glasses indicate a bulk crystallization mechanism from a constant number of nuclei, independent on the heating rate. Crystal growth rate is proportional to  $\sqrt{t}$  (diffusion controlled).

Fig. 8.1 represents the crystallisation mechanism.

EELS and EFTEM techniques have been decisive to confirm the formation of the silica barrier around the crystals. Other techniques, like viscosimetry, support the suggested mechanism. Hence, this PhD Thesis has provided experimental results, which are able to be used to modify the nucleation and crystallisation theory, considering the evolution and the compositional changes of the interphase glass-crystal, as a function of time, and the subsequent viscosity change in this particular region.

Once the nano-crystallisation mechanism is understood, the glass compositions have been doped with lanthanide ions, in order to obtain luminescent properties, mainly focussed on up-conversion emission.

Addition of lanthanide ions modify the glass structure: (1) The fluorine loss during the melting is reduced, respect to the undoped compositions, (2) extra oxygen ions are added when the lanthanides are incorporated in oxide form, (3) lanthanides can play a similar role as  $\text{Al}^{3+}$  in the glass but compared with the aluminium, the effective radius is more than double and it has a considerably lower bonding strength to oxygen, leading to a less rigid structure at high temperatures, and (4) the extension of the phase separation in the glass is modified with the addition of lanthanides. In general, a crystallisation delay has been observed with the addition of lanthanide ions, which is supported by a slight increase of the activation energy of the nucleation and crystallisation process.

Optical characterisation has been developed in the previous glass compositions.

From excitation at 488 nm of the glasses and glass-ceramics doped with  $\text{Tm}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$ , the partial distribution of these ions between glassy matrix and crystals is confirmed, since the emission bands of the glass-ceramics are much more narrow than those in the glass spectra. EXAFS analysis of the 55Si10La-1Tm glass and glass-ceramics confirm, the Tm-distribution between glassy matrix and crystals, and the higher tendency to the La-F phase separation, respect to the undoped composition.

In the  $\text{Tm}^{3+}$ - doped compositions, 55Si10La-1Tm and 70Si7La-07Tm, blue up-conversion emission is obtained from excitation at 790 nm, through a mechanism in which 2 photons are involved, and it is more intense in the glass-ceramic than in the glasses, as a consequence of the location of  $\text{Tm}^{3+}$  in the crystalline phase.

Addition of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in the glass 55Si10La-05Eu, provide more evidences of this distribution, since  $\text{Eu}^{3+}$  is reduced to  $\text{Eu}^{2+}$  because of the fluorine enriched environment in the crystalline phase.

Co-doping  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  in the glass 70Si7La-Tm/Yb enhances the emission at 480 nm respect to that at 455 nm, from the excitation at 790 nm.

In the 70Si7LaK-Tm/Yb glass and glass-ceramic, blue up-conversion emission is also obtained, from the excitation of the  $\text{Yb}^{3+}$  ions at 980 nm through a mechanism of energy transfer between both ions. Differences between

glass and glass-ceramics were not observed. 70Si7LaK-Eu/Yb glass-ceramic, shows green, orange and yellow up-conversion emissions, from the excitation at 980 nm.

Concerning these  $\text{LaF}_3$ - containing glass compositions, it is worth mentioning the great difference in the up-conversion intensity between the 70Si7La-07Tm glass and glass-ceramic. This result, together with the evidences of energy transfer processes between  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ion pairs, in co-doped compositions, have motivated the continuation of the preparation of these materials.

From the 40Si10Y glass, three doped glasses were obtained: 40Si10Y-01Er, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb y 40Si10Y-0,3Er/3Yb.  $\text{Er}^{3+}$  shows a characteristic emission at 1.5  $\mu\text{m}$ , suitable in long distances data transmission. In these compositions a nucleating effect is observed respect to the undoped glass. Glass-ceramics contain  $\text{NaYF}_4$  below 12 nm, from heat treatment at 560 °C ( $\approx T_g + 30^\circ\text{C}$ ), 580 °C and 600 °C during 20 h, and in the crystallisation kinetic at 560 °C. Crystal size does not vary with the time of treatment at 560 °C, keeping between 8 and 12 nm, indicating a crystallisation mechanism similar to that observed in the previous glass-ceramics, which is not dependant on the dopant concentration.

From the excitation at 980 nm, glass and glass-ceramics 40Si10Y-0,1Er show predominant up-conversion green emission at 540 nm and a minor red emission at 670 nm, being more intense in the glass-ceramics compared with the parent glass. Up-conversion mechanism takes place through a excited state absorption (*ESA*) process, in which 2 photons are absorbed.

On the contrary, in the co-doped compositions, 40Si10Y-0,5Er/2,5Yb and 40Si10Y-0,3Er/3Yb, the red emission is predominant respect to the green one, being also more intense in the glass-ceramics compared with the parent glass. Up-conversion mechanism takes place through an energy transfer process (*ET*) between  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions.

The optical characterisation results of these compositions are very promising, since a great dependence of the up-conversion emission intensity on the distribution of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions in the crystalline phase, and on the  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions concentration is observed.



The first experiment focussed on a real application of these materials was the production of planar waveguides from ion exchange process.  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  ion exchange was developed in the 70Si7La-07Tm glass and glass-ceramic. Both materials show 3 optical modes at 635 nm, and are monomode at 1300 and 1550 nm. Longer ion exchange time (2 h), leads to fractures in the glass-ceramic samples. Nevertheless, with a longer time of ion exchange, the number of optical modes increases from 3 to 5. Hence, as a future work, it has been suggested developed new ion exchange treatments, resulting in a high number of optical modes in the visible, avoiding cracks, and monomode waveguides in the infrared.

Light attenuation at 635 nm in the glass- and glass-ceramic- waveguides (ion exchange, 325 °C, 30 min) are 0,9 and 1,5 dB/cm, respectively, which are higher respect to those obtained in previous works. The reason is the scattering from the nano-crystals, and because of the formations of  $\text{Ag}^0$  clusters. Stress profile in the glass-ceramic waveguide obtained from 2 h- ion exchange, indicates that this material is under tension stresses during the cooling, leading to the appearance of cracks.

This PhD Thesis has opened a new research line, which offers a great number of possibilities, since new compositions can be designed, depending on the desired crystalline phase, doping with different lanthanide ions, depending on the optical application, etc. Crystallisation mechanisms are still open, mainly with regard to the phase separation in the parent glasses. The influence of the lanthanide ions in the glassy structure and in the crystallisation of fluoride species should be still investigated.

In a future work, it has been suggested the design of compositions in which new double fluorides crystallise, like  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiLuF}_4$  y  $\text{NaLuF}_4$ , since they possess a multisite nature for the lanthanide ions. Great luminescent properties are expected in these new compositions, from the good results shown in the 70Si7La-07Tm composition, containing  $\text{NaLaF}_4$  nano-crystals,

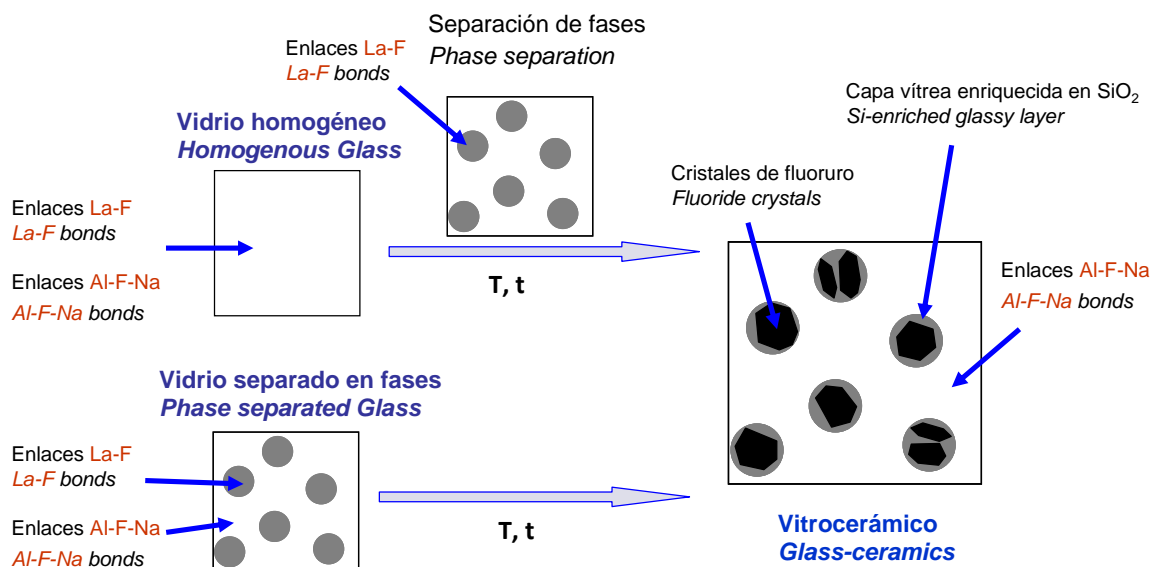


Figura 8.1: Esquema del mecanismo de cristalización en los vitrocerámicos de oxifluoruro estudiados. / Sketch of the crystallisation mechanism in the studied oxifluoride glass-ceramics.